

Magnetoelektrische Eigenschaften von Manganat-Titanat-Übergittern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Kai Gehrke

aus Bremerhaven

Göttingen, 2009

D7

Referent: Prof. Dr. Konrad Samwer

Korreferent: Prof. Dr. Christian Jooss

Tag der mündlichen Prüfung: 25.11.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Multiferroika	6
1.1	Die drei ferroischen Zustände	7
1.2	Symmetriebruch am Phasenübergang	10
1.3	Formale Definitionen	11
1.4	Magnetoelektrische Multiferroika	12
1.4.1	Typ I Multiferroika	13
1.4.2	Typ II Multiferroika	15
1.4.3	Multiferroische Komposita	16
1.5	Phänomenologische Beschreibung elastomagnetoelektrischer Effekte	17
2	Grundlegendes zu den verwendeten Materialien	21
2.1	Lanthan-Calcium-Manganat	22
2.1.1	Magnetisches Phasendiagramm	22
2.1.2	Transporteigenschaften und Magnetismus	25
2.1.3	Eigenschaften sehr dünner Schichten	27
2.1.4	Mögliche Mechanismen der Ferroelektrizität	29
2.2	Bariumtitanat	31
2.2.1	Einfluss elastischer Randbedingungen	31
2.2.2	Einfluss elektrischer Randbedingungen	33
2.3	Manganat-Titanat-Grenzflächen	34
3	Modellierung dielektrischer Eigenschaften inhomogener Materialien	37
3.1	Ersatzschaltbilder	38
3.2	Verhalten des Maxwell-Wagner-Schaltkreises	41
4	Probenpräparation und Experimentelle Methoden	51
4.1	Metallorganische Aerosoldeposition	51
4.2	Analyse der Mikrostruktur	55
4.3	Magnetometrie	56
4.4	Dielektrische Messungen	57
4.5	Transportmessungen	60

5	Ergebnisse	62
5.1	Struktur der Übergitter	62
5.2	Magnetische Eigenschaften	67
5.3	Riesiger magnetokapazitiver Effekt	70
5.4	Magnetokapazität bei mittlerer LCMO-Lagendicke	74
5.5	Übergitter auf STO-Substrat	79
5.6	Grenzflächenmodifikation	82
5.7	Archetypen	96
6	Diskussion	99
7	Zusammenfassung und Ausblick	114

Einleitung

Die von Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1888 in einer Ausgabe der Annalen der Physik [1] gestellte Frage: “Kann die Bewegung eines in einem homogenen und constanten elektrischen Felde befindlichen Dielectricums, welches keine eigentliche Ladung mit sich führt, eine electrodynamische Kraft erzeugen?” wird als ältester Hinweis auf ein Experiment zu magnetoelektrischen Phänomenen angesehen. Spätestens seit Maxwells Theorie der Elektrodynamik [2] ist die Verknüpfung elektrischer und magnetischer Felder im Vakuum unbestritten. Dabei ist hier das Wort Dynamik von großer Bedeutung, denn im statischen Fall beeinflussen sich die beiden Felder nicht. In kondensierter Materie kann jedoch auch ein statisches magnetisches Feld eine elektrische Polarisierung hervorrufen oder ein statisches elektrisches Feld eine Magnetisierung. Schon 1926 vermutete Debey [3]: “...daß es möglich sein sollte, Moleküle, welche ein elektrisches Moment besitzen und zugleich paramagnetisch sind, entweder durch ein elektrisches Feld zu richten und ein magnetisches Moment zu erzeugen, oder auch durch ein magnetisches Feld zu richten und so ein elektrisches Moment zu erzeugen.” Erst 1959 wurde von Landau und Lifschitz in einem Kurs über theoretische Physik [4] erwähnt, dass der lineare magnetoelektrische Effekt nur bei gebrochener Zeitinversionssymmetrie, also in magnetisch geordneten Materialien existieren kann. Noch im gleichen Jahr wurde von Dzyaloshinskii der lineare magnetoelektrische Effekt im antiferromagnetischen Cr_2O_3 vorhergesagt [5] und 1960 von Astrov [6] experimentell nachgewiesen.

Heute sind einige, im Vergleich mit der Anzahl magnetisch geordneter Materialien, aber immer noch sehr wenige Substanzen bekannt, die einen magnetoelektrischen Effekt zeigen. Bei der Suche nach größeren magnetoelektrischen Suszeptibilitäten, als sie die dielektrischen Antiferromagneten zeigen, ist klar geworden, dass neben der unabdingbaren magnetischen Ordnung, eine möglichst große dielektrische Suszeptibilität nötig ist. Es kann gezeigt werden, dass die Größe des magnetoelektrischen Effektes durch das Produkt der magnetischen und der dielektrischen Suszeptibilität nach oben begrenzt ist [7]. Diese Erkenntnis führte zu der Suche nach Materialien, die sowohl ferromagnetisch als auch ferroelektrisch sind und der Begriff “multiferroisch” wurde von Hans Schmid [8] für Materialien eingeführt, die zwei oder mehr ferroische Eigenschaften vereinen. Die meisten Ferroelektrika sind Kristalle mit Perowskitstruktur, aber ein Blick in die tabellierten Eigenschaften dieser Materialklasse offenbart,

dass erstaunlich wenige gleichzeitig eine magnetische Ordnung zulassen [9]. Daraufhin hat Nicola Spaldin in ihrem Artikel: “Why are there so few magnetic ferroelectrics” [10] deutlich gemacht, dass der konventionelle mikroskopische Mechanismus, der in den Perowskiten zu einer ferroelektrischen Ordnung führt, Magnetismus ausschließt.

Dennoch bleiben zwei Möglichkeiten, wie die beiden ferroischen Eigenschaften in einem Material vereint sein können. Die erste Möglichkeit ist durch alternative Mechanismen für die Ferroelektrizität in magnetischen Materialien gegeben. Dabei existiert in den Typ I Multiferroika die Ferroelektrizität unabhängig von der magnetischen Ordnung [11–17]. Bei den Typ II Multiferroika hingegen tritt die Ferroelektrizität erst in der magnetisch geordneten Phase auf [18–25]. Die zweite Möglichkeit Ferroelektrizität und Ferromagnetismus in einem Material zu vereinen stellen künstliche Komposita dar. So wurden die größten Werte des magnetoelektrischen Effektes an zweiphasigen Materialien gemessen, die aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Phase bestehen. In diesen künstlichen Strukturen wird die Kopplung der Ordnungsparameter elastisch über die Grenzflächen vermittelt. Vor allem Laminate zeigen sehr große Werte der magnetoelektrischen Spannung [26] und werden damit sogar für Raumtemperatur-Feldsensoren mit Piko-Tesla-Auflösung interessant [27].

Für die Implementation magnetoelektrischer Effekte in zukünftiger Oxidelektronik [28–30] sind jedoch vor allem Nanokomposita in Form dünner Filme interessant. Dabei sind verschiedene Geometrien realisiert worden. So gibt es Paradebeispiele selbstorganisierten Wachstums in Form von Nanometer kleinen Säulen aus ferromagnetischen Spinellen in einer Matrix aus ferroelektrischen Perowskiten [31–41]. Durch die geeignete Wahl des Substrates kann in diesen lateralen Nanokomposita das Material von Matrix und Säulen vertauscht werden oder sogar eine labyrinthartige Struktur der beiden Phasen erreicht werden. Der große Vorteil dieser Geometrie wird darin gesehen, dass hier die Phasen elastisch weniger stark an das Substrat gebunden sind und somit große magnetoelektrische Effekte erwartet werden können. Die Geometrie der vertikalen Strukturen erschwert jedoch, aufgrund elektrischer Kurzschlüsse, das Adressieren der ferroelektrischen Phase. Hier liegt der Vorteil der lagenweise gewachsenen Nanokomposita, in denen solche Kurzschlüsse nicht vorkommen. Somit sind ferroelektrische Perowskite mit magnetischen Spinellen auch in Form von Doppellagen und Übergittern kombiniert worden [42–48].

Ein homoepitaktisches Wachstum mit kohärenten Grenzflächen ist dabei vor allem in Perowskit-Perowskit-Strukturen [49–58] zu erwarten, zu denen auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Manganat-Titanat Übergitter gehören. Fortschrittliche Depositionsmethoden ermöglichen es seit kurzem Perowskite nicht nur monolagenweise abzuscheiden, sondern auch die Terminierung einzelner Lagen und damit den Typ einer Grenzfläche festzulegen [59]. Diese Möglichkeit bildet die Grundlage einer ganz neuen Disziplin im Bereich der oxidischen Materialien, dem so genannten Grenzflächendesign [60, 61].

1 Multiferroika

Materialien, in denen mindestens zwei der ferroischen Zustände Ferromagnetismus, Ferroelektrizität oder Ferroelastizität koexistieren, werden als Multiferroika bezeichnet. Besonderem Interesse gilt dabei der Kopplung von Ordnungsparametern, die zu ganz neuen physikalischen Eigenschaften führen kann. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen dieser seltenen Klasse der kondensierten Materie erläutert. Es werden wichtige Aspekte der ferroischen Zustände und Phasenübergänge sowie die seltene Koexistenz von Ferroelektrizität und Magnetismus dargestellt.

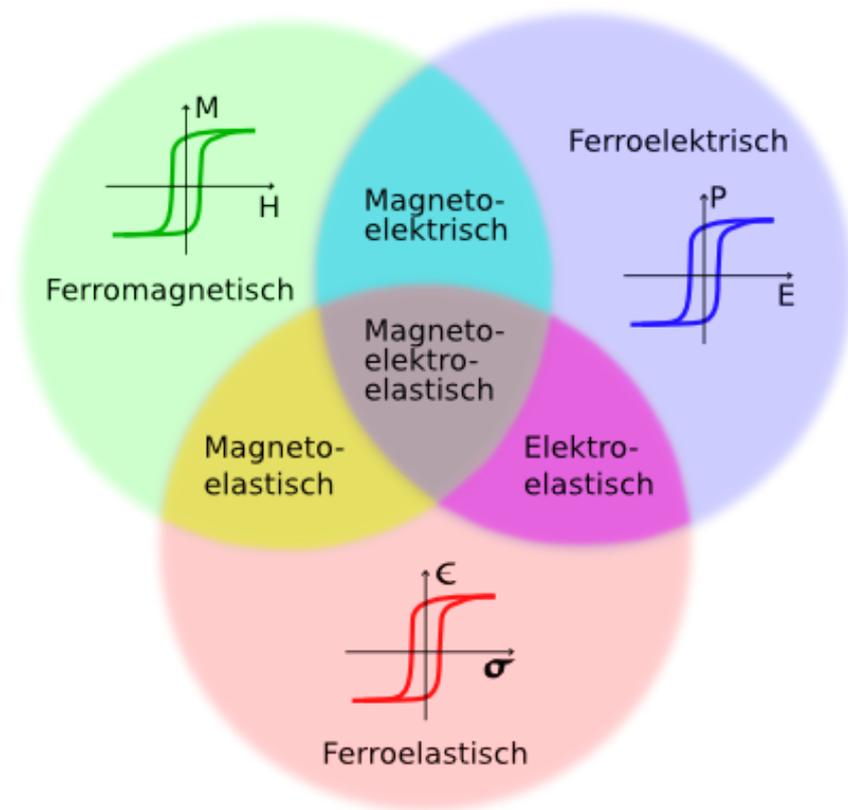


Abbildung 1: Schnittmengen der Multiferroika. Es können vier Arten der multiferroischen Materie unterschieden werden: Magnetoelektrische, magnetoelastische, elektroelastische und magnetoelktroelastische Multiferroika.

1.1 Die drei ferroischen Zustände

Es gibt genau drei ferroische Zustände: Ferromagnetismus, Ferroelektrizität und Ferroelastizität¹. Von den ältesten bekannten magnetischen Materialien, Eisen und Eisenoxiden leitet sich der Begriff ferromagnetisch ab. Aufgrund ähnlicher phänomenologischer Beobachtungen wie zum Beispiel einer Hysteresekurve hat sich auch für die anderen Ordnungsphänomene der Begriff “ferroisch” etabliert [63], obwohl nur die wenigsten tatsächlich Eisenatome enthalten.

Die ferroischen Zustände sind im Allgemeinen thermodynamische Grundzustände; sie liegen also nur bei tiefen Temperaturen unterhalb einer Phasenübergangstemperatur, der sogenannten Curie-Temperatur T_C , vor. Aufgrund der Vielzahl an Materialien und Wechselwirkungen können Curie-Temperaturen von 0 K, was einem Quantenphasenübergang entspricht, bis weit über 1000 K beobachtet werden. Details zum Phasenübergang und der damit zusammenhängenden Reduzierung der Symmetrie sind in 1.2 zu finden. Ferroische Materialien besitzen die folgenden vier charakteristischen Gemeinsamkeiten [64]:

- Das spontane Auftreten einer langreichweitigen Ordnung von mindestens einer makroskopischen Tensorgröße (Ordnungsparameter) unterhalb T_C .
- Das Auftreten einer Domänenstruktur und die daraus resultierende Hysterese. Nahe T_C wird eine hohe Beweglichkeit der Domänenwände beobachtet.
- Große und nichtlineare Suszeptibilitäten besonders nahe T_C , und damit die Möglichkeit, die Eigenschaften des ferroischen Materials mit Hilfe von Feldern stark zu beeinflussen.
- Die Möglichkeit feldinduzierter Phasenübergänge.

Vor allem die Möglichkeit, die spontan auftretende Ordnung mittels eines äußeren Feldes von einer Orientierung in eine andere umzuschalten, also eine Hysterese zu durchlaufen, ist sehr gut geeignet, binär kodierte Informationen zu speichern.

¹Ferrotoroidizität, eine spontane Ordnung magnetischer Vortizes, wird seit kurzem als vierter ferroischer Zustand diskutiert [62].

Ferromagnetismus

Der ferromagnetische Zustand zeichnet sich durch eine langreichweitige Ordnung magnetischer Momente aus, die in der Summe zu einer Magnetisierung \vec{M} führen. Träger der magnetischen Momente sind, unter Vernachlässigung der Bahnmomente, nur ungepaarte Elektronenspins aus d- und f-Orbitalen. Die langreichweitige Ordnung entsteht, da die magnetische Austauschwechselwirkung eine parallele Ausrichtung benachbarter magnetischer Momente begünstigt. Die treibende Kraft dabei ist die elektrostatische Abstoßung gleichartiger Ladungen. Die Energie zweier Elektronen ist klein, wenn sie räumlich einen möglichst großen Abstand einnehmen. Dies ist genau dann gegeben, wenn die Elektronen einen sogenannten Tripletzustand besetzen. Die Gesamtwellenfunktion dieses Zustandes Ψ_T weist einen antisymmetrischen räumlichen Anteil auf. Das Pauliprinzip schreibt vor, dass Ψ_T antisymmetrisch sein muss, da es sich um ununterscheidbare Teilchen handelt. Infolgedessen muss der Spinateil von Ψ_T symmetrisch sein, was nur durch eine parallele Ausrichtung der benachbarten Spins gewährleistet ist. Eine langreichweitige Ausrichtung der magnetischen Momente senkt somit die elektrostatische Energie des Elektronensystems und stellt den ferromagnetischen Grundzustand dar [65].

Wird dem Spinsystem Wärme zugeführt, kann die Wirkung auf die Magnetisierung im Rahmen von elementaren Anregungen, den sogenannten Magnonen diskutiert werden. Ein Magnon kann als umgeklappter, delokalisierte Spin betrachtet werden. Eine solche Anregung ist von bosonischer Natur und gehorcht somit der Bosestatistik. Die Anzahl der angeregten Magnonen ist $n_{\text{Magnonen}} \propto T^{3/2}$ und der Verlauf der spontanen Magnetisierung als Funktion der Temperatur kann für tiefe Temperaturen mit dem Blochgestz $\frac{M}{M_S} \propto 1 - \alpha T^{3/2}$ beschrieben werden. Nahe unterhalb der Curie-Temperatur wird der Verlauf mit dem kritischen Exponenten β durch $\frac{M}{M_S} \propto (T_C - T)^\beta$ beschrieben [65].

Ferroelektrizität

Der ferroelektrische Zustand zeichnet sich durch eine langreichweitige Ordnung elektrischer Dipolmomente aus, die in der Summe eine Polarisation \vec{P} ergibt. Die Dipolmomente entstehen durch sehr kleine Verschiebungen von Kationen gegenüber den Anionen im Kristallgitter, wie in Abb.2(a) dargestellt ist. Zumindest für Ferroelektrika mit Perowskitstruktur kann gezeigt werden,

dass die treibende Kraft hierfür in der Tendenz zu kovalenten Bindungen zu finden ist [66]. Eine Hybridisierung von Metall 3d-Zuständen mit Sauerstoff 2p-Zuständen reduziert dabei die kurzreichweitigen abstoßenden Kräfte [67]. Somit ist die Gleichgewichtsposition der Ionen nicht mehr zentral, sondern liegt in einer von zwei verschobenen Positionen, die zu den beiden Zuständen $\pm\vec{P}$ führen [68]. Da sich die Dipole entlang eines elektrischen Feldes ausrichten, kann zwischen den Zuständen geschaltet werden. Das Doppelmuldenpotential ist allerdings nur dann stabil, wenn sich ganze Gruppen von Ionen verschieben. Dies entspricht dem beobachteten strukturellen Phasenübergang bei T_C und führt zu der langreichweitigen Ordnung der Dipole [64].

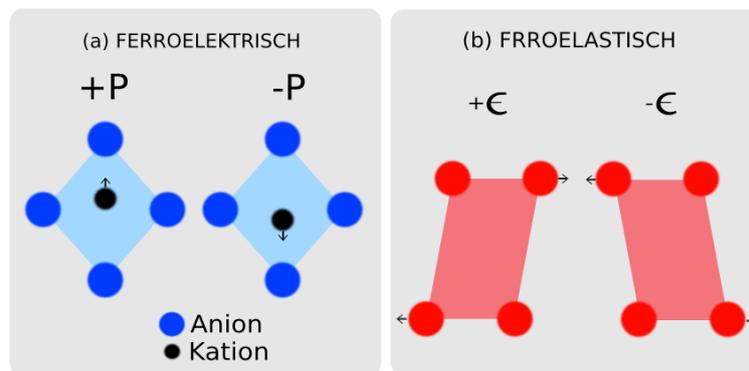


Abbildung 2: Schematische Darstellung ferroelektrischer und ferroelastischer Dipole. (a) Kationen sind gegenüber den Anionen verschoben und bilden somit ein elektrisches Dipolmoment. Zwei stabile exzentrische Positionen des Kations führen zu den Zuständen $\pm P$, zwischen denen mit einem elektrischen Feld geschaltet werden kann. (b) Die Verschiebung von Ionen führt zu einer Verzerrung der Einheitszelle. Zwei stabile Konfigurationen führen zu den Zuständen $\pm\epsilon$, zwischen denen mit einer Scherspannung geschaltet werden kann.

Ferroelastizität

Der ferroelastische Zustand zeichnet sich durch eine langreichweitige Ordnung von lokalen elastischen Verzerrungen aus, die in der Summe eine Dehnung $\hat{\epsilon}$ ergeben. Wie bei den meisten Ferroelektrika sind auch hier, wie in Abb.2(b) schematisch dargestellt ist [69], kleine Verschiebungen einzelner Ionen die Ursache der Verzerrung. Die langreichweitige Ordnung ergibt sich durch eine elastische Kopplung. Die Verschiebungen können in einer von mehreren Richtungen stattfinden, wodurch eine Verzwilligung zu beobachten ist. Durch äußere elastische Spannungen kann eine der Zwillingsorientierungen bevorzugt werden und der

gesamte Kristall wird verzerrt [70]. Anders als magnetische oder elektrische Dipole können die elastischen Verzerrungen aufgrund ihrer tensoriellen Natur nicht durch Vektoren, sondern nur durch Matrizen dargestellt werden [71].

1.2 Symmetriebruch am Phasenübergang

Der Phasenübergang von der Hochtemperaturphase in die ferroische Phase ist immer mit einer diskontinuierlichen Änderung der Punktgruppen-Symmetrie verbunden. Die Landautheorie der Phasenübergänge sagt voraus, dass die Symmetrie im Grundzustand eine Untergruppe der Symmetrie der Prototypenphase bei hohen Temperaturen angehört. Das heißt, dass eine oder mehrere Symmetrien, die in der Prototypenphase noch vorhanden sind, am Phasenübergang gebrochen werden. Die Symmetrie des Grundzustandes ist also erniedrigt. Die Größe des Ordnungsparameters ist damit ein Maß der Symmetriebrechung und der Ordnung des Systems. Ein Symmetriebruch hat folgende Konsequenzen [64]:

- Bei der Übergangstemperatur gibt es eine scharfe Änderung einer Eigenschaft des Systems.
- Durch den Symmetriebruch hat das System eine starke Präferenz in diesem Zustand zu bleiben und setzt allen entgegenwirkenden Einflüssen einen Widerstand entgegen.
- Bei $T = 0\text{K}$ ist das System perfekt geordnet. Bei endlichen Temperaturen wird diese Ordnung durch elementare Anregungen aufgeweicht.
- Ist die Symmetrie an zwei Orten der Probe unterschiedlich gebrochen, ergibt sich eine Phasengrenze, die einen Defekt darstellt.

Die drei ferroischen Zustände unterscheiden sich unter anderem dadurch, welche Symmetrie bei dem jeweiligen Phasenübergang gebrochen wird [65]:

- Beim Übergang in den ferromagnetischen Zustand wird die Zeitinversionssymmetrie gebrochen. Im quantenmechanischen Bild repräsentiert der Spin den Eigendrehimpuls des Elektrons und wird durch einen polaren Vektor dargestellt. Eine Zeitumkehr führt somit zu einer Inversion des magnetischen Momentes $t \rightarrow -t : \vec{M} \rightarrow -\vec{M}$. In der langreichweitigen Ordnung ist durch den Drehimpulscharakter der einzelnen Spins die Zeitinversionssymmetrie der gesamten Probe gebrochen.

- Beim Übergang in den ferroelektrischen Zustand wird die räumliche Inversionssymmetrie gebrochen. Jeder einzelne elektrische Dipol wird durch einen axialen Vektor dargestellt. Eine räumliche Inversion führt somit zu einer Inversion des Dipolmomentes $x \rightarrow -x : \vec{P} \rightarrow -\vec{P}$. In der langreichweitigen Ordnung ist aufgrund dieses axialen Charakters die räumliche Inversionssymmetrie der gesamten Probe gebrochen.
- Beim Übergang in den ferroelastischen Zustand ist sowohl die zeitliche als auch die räumliche Inversionssymmetrie erhalten.
- Ein multiferroischer Zustand in dem Ferromagnetismus und Ferroelektrizität koexistieren, muss nach diesen Regeln die zeitliche und die räumliche Inversionssymmetrie brechen. Es konnte gezeigt werden, dass nur 40 kristallographische Punktgruppen diesen Symmetriebedingungen entsprechen [72].

1.3 Formale Definitionen

In einer frühen Definition nach Schmid gelten nur Materialien als multiferroisch, in denen zwei oder alle drei der ferroischen Zustände in einer Phase koexistieren [8]. Eine Kopplung der Ordnungsparameter ist dabei nicht relevant. Es gibt drei Gründe diese Definition zu ändern.

1. Die Beschränkung auf einphasige Materialien klammert die große Zahl der Kompositmaterialien aus, die durch neue Herstellungsmethoden zur Verfügung stehen. Auch die, in denen riesige magnetoelektrische Kopplungskoeffizienten gemessen wurden.
2. Die Beschränkung auf primäre ferroische Zustände schließt antiferromagnetische Materialien aus. Dabei ist gerade der antiferromagnetische Zustand aufgrund des elektrisch isolierenden Charakters für magnetoelektrische Multiferroika besonders prädestiniert.
3. Sowohl wissenschaftlich als auch technologisch ist die Kopplung der Ordnungsparameter besonders interessant. Nur durch die Kopplung entstehen neue physikalische Eigenschaften.

In der neuen Definition [73] gilt ein Material als multiferroisch, in dem zwei oder mehrere der primären und sekundären ferroischen Zustände koexistieren und eine Kopplung der Ordnungsparameter vorliegt.

1.4 Magnetoelektrische Multiferroika

Koexistenz von Ferroelektrizität und Magnetismus Mit den magneto- und elektrostriktiven Materialien gibt es viele Beispiele der Koexistenz des ferroelastischen mit dem ferromagnetischen bzw. ferroelektrischen Zustand. Die Koexistenz von Ferromagnetismus und Ferroelektrizität hingegen ist sehr viel seltener beobachtet worden. Mit einem Blick auf die mikroskopischen Prozesse, die zu diesen Ordnungsphänomenen führen, kann dies verständlich gemacht werden [10]. Wie in 1.1 beschrieben, führt in den Perowskiten die Hybridisierung von Metall 3d-Zuständen mit Sauerstoff 2p-Zuständen zu elektrischen Dipolmomenten und damit zum ferroelektrischen Zustand. Eine Voraussetzung für diese Hybridisierung sind unbesetzte 3d-Zustände, was im Englischen “d⁰-ness” genannt wird. Im Gegensatz dazu sind für die ferromagnetische Ordnung gerade ungepaarte Elektronenspins nötig, die bei vielen der bekannten ferromagnetischen Materialien in den teilweise gefüllten 3d-Zuständen zu finden sind. Nur aus diesen d-Zuständen bilden sich schmale Bänder aus, in denen der Austausch effekt gegenüber der Bandenergie dominieren kann [74]. Somit schließen die beiden Mechanismen, die in vielen Materialien zu Ferroelektrizität oder Ferromagnetismus führen, sich gegenseitig aus. Auch die elektrische Leitfähigkeit der Materialien spiegelt dies wieder. Ferromagnetische Materialien zeigen in den meisten Fällen eine metallische Leitfähigkeit die auf eine Delokalisierung der Elektronen zurückzuführen ist. Der ferroelektrische Zustand ist andererseits nur in Isolatoren zu beobachten. Ein Ausweg aus dieser Situation verbirgt sich in alternativen mikroskopischen Mechanismen für Ferromagnetismus oder Ferroelektrizität, die sich nicht gegenseitig ausschließen und so zu einer Koexistenz der Ordnungsphänomene führen.

Einteilung nach Typen An dieser Stelle kann eine Einteilung in zwei Typen gemacht werden, wie es unter anderem von J. van den Brink und D. Khomskii vorgenommen wurde [75]. Beim Typ I liegen getrennte Mechanismen für Ferroelektrizität und Ferromagnetismus vor. Somit existieren auch zwei Curie-Temperaturen für die beiden Ordnungsphänomene. Typ II zeigt nur eine Curie-Temperatur, da der Übergang in den ferromagnetischen Zustand eine Voraussetzung für die Ferroelektrizität ist. Eine phänomenologische Beschreibung der alternativen Prozesse soll im Folgenden nur der übersichtlichen Einteilung in diese Klassen dienen.

1.4.1 Typ I Multiferroika

Stereochemikalisch aktive Elektronenpaare In der Perowskitstruktur ABO_3 ist oft die d^0 -Konfiguration des B-Platz-Ions für den ferroelektrischen Zustand verantwortlich [10]. Dies ist zum Beispiel bei $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ und $LiNbO_3$ der Fall. Eine Alternative stellt ein A-Platz-Ion mit einem stereochemikalisch aktiven Elektronenpaar dar, wie in Abb.3(a) am Beispiel von Bi^{3+} dargestellt ist. In $BiMnO_3$ und $BiFeO_3$ liegen die Bi-Ionen in einer trivalenten Konfiguration vor ($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$) $^{3+}$. Das $6s^2$ Elektronenpaar, im Englischen als "lone-pair" bezeichnet, nimmt an keiner Bindung mit dem Sauerstoff teil. Es führt zu einer Verschiebung der Bismutionen gegenüber den Sauerstoff- und Manganionen. Die daraus resultierenden elektrischen Dipolmomente zeigen eine ferroelektrische Ordnung bei hohen Temperaturen [76]. Aktive Elektronenpaare sind auch im nicht magnetischen Ferroelektrikum $PbTiO_3$ zu finden. Hier stabilisieren sie die tetragonale Verzerrung der Kristallstruktur und sind somit für die extrem hohe Curie-Temperatur dieses Ferroelektrikums verantwortlich.

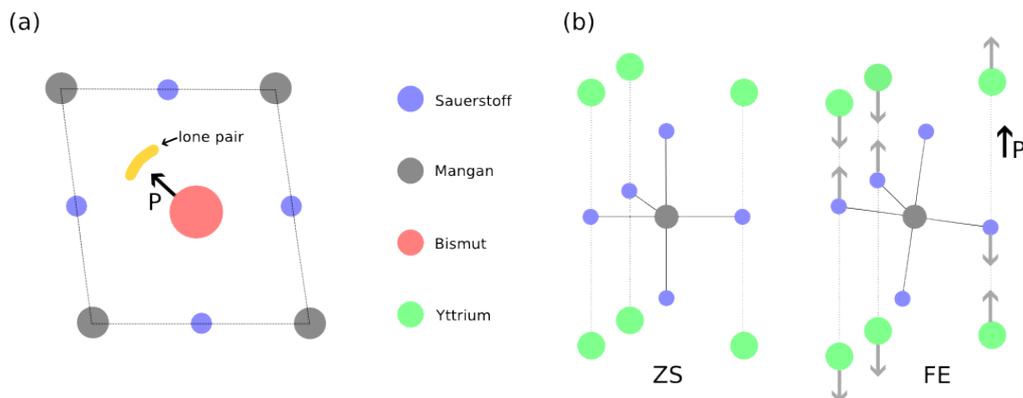


Abbildung 3: (a) Das stereochemikalisch aktive Elektronenpaar (engl. lone pair) in der monoklinen Struktur von $BiMnO_3$ führt zu einer starken Polarisation; nach [77]. (b) Zentrosymmetrische (ZS) und ferroelektrische Phase (FE) von $YMnO_3$; nach [14]. Aufgrund der Verkipfung von MnO_5 -Bipyramiden kommt es zu einer Verschiebung der Ionen (graue Pfeile), die in der Summe zu einem Dipolmoment (P) führt.

Verkipfung trigonaler Bipyramiden Kleine A-Platz-Ionen lassen Manganate in einer hexagonalen Struktur kristallisieren. Dies ist bei $AMnO_3$ mit $A=Sc, Y, In, Ho-Lu$ der Fall [78]. Diese Struktur besteht aus Lagen trigonaler

MnO₅-Bipyramiden, die durch Lagen A³⁺-Ionen getrennt sind. Die dichteste Packung ist nur durch die kooperative Verkippung der Bipyramiden gegeben. Durch die Verkippung kommt es zu einer Verschiebung der A³⁺-Ionen gegenüber den Bipyramiden, wie in Abb.3(b) dargestellt. In der Summe führt die Verschiebung zu einem elektrischen Dipolmoment. Dabei setzt die ferroelektrische Ordnung bei sehr hohen Temperaturen ($T \approx 700$ K) ein [14]. Die magnetischen Momente der Mn³⁺-Ionen sind durch Superaustausch antiferromagnetisch gekoppelt und durch die geometrische Frustration aufgrund der trigonalen Struktur ist eine 120° Anordnung zu beobachten [78].

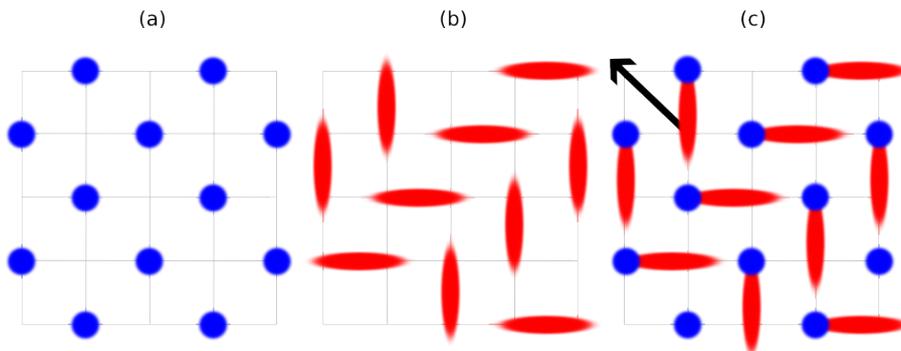


Abbildung 4: Schematische Darstellung verschiedener Arten der Ladungsordnung; nach [13]. Die Ionen-zentrierte Ladungsordnung (a) und die Bindungs-zentrierte Ladungsordnung (b) sind zentrosymmetrisch. Ein Zwischenzustand (c) bricht jedoch die Inversionssymmetrie und führt somit zu einer ferroelektrischen Polarisation. Die Ausrichtung der Dipolmomente ist durch den Pfeil angedeutet.

Kombination zweier Ladungsordnungen Ein Ionenkristall, wie zum Beispiel Na¹⁺Cl¹⁻, ist ladungsgeordnet. Die Ladung ist dabei an den Orten der Ionen lokalisiert. Liegt ein Ion in einer Mischvalenz vor, kann es vorkommen, dass die Ladung sich nur um einen Bruchteil einer Elektronenladung unterscheidet; z.B. Mn^{(3,5±0,1)+} [79]. Beide Situationen können durch eine Ionen-zentrierte Ladungsdichtewelle beschrieben werden. Andererseits führt eine Dimerisation dazu, dass Ladung zwischen den Ionen, also am Ort der Bindungen, lokalisiert ist. In niederdimensionalen Systemen ist dies als Peierls-Instabilität bekannt [13]. Diese Situation kann durch eine Bindungs-zentrierte Ladungsdichtewelle beschrieben werden. Die räumliche Inversionssymmetrie ist weder durch die Ionen-zentrierte noch durch die Bindungs-zentrierte Ladungsordnung gebrochen, wie in der Abb.4 zu erkennen ist. Erst die Kombination führt zu einer

Situation, in der sowohl unterschiedlich geladene Ionen als auch unterschiedliche Bindungen existieren und die räumliche Inversionssymmetrie gebrochen wird [13]. Diese Art der Ladungsordnung wird unter anderem in $(\text{PrCa})\text{MnO}_3$ [17] und Fe_3O_4 [80] beobachtet.

1.4.2 Typ II Multiferroika

Nicht-kollineare Spinstrukturen Magnetische Frustration kann zu einer spiralartigen Anordnung der Spins führen, wie sie in Abb.5 dargestellt ist. Eine solche Spinspirale bricht die räumliche Inversionssymmetrie, wodurch die Voraussetzung für die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung gegeben ist [81]. Die Spinspirale wird durch diesen anisotropen Superaustausch stabilisiert. Gleichzeitig sorgt sie für eine Verschiebung der positiven gegenüber den negativen Ionen und führt somit zum ferroelektrischen Zustand. Ein Beispiel ist AMnO_3 mit kleinen A-Ionen wie Tb^{3+} oder Dy^{3+} . Aufgrund einer großen strukturellen Verzerrung gibt es in diesen Materialien eine zusätzliche antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen übernächsten Spins in der a-b-Ebene. Dies führt zu der magnetischen Frustration, aus der die Spinspirale hervorgeht [82]. In Kupferoxid wurde kürzlich ein ferroelektrischer Zustand mit einer Übergangstemperatur von $T_c \approx 230 \text{ K}$ gefunden, der auch auf eine Spinspirale zurückgeführt wird [83].

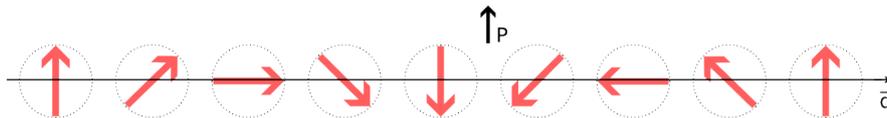


Abbildung 5: Die Spinspirale mit dem Ausbreitungsvektor \vec{q} führt zu einer Polarisation senkrecht dazu; nach [77].

Kollineare Spinstrukturen Die Konkurrenz von ferro- und antiferromagnetischer Wechselwirkung kann auch sogenannte “up-up-down-down” Spinstrukturen stabilisieren [82]. Aufgrund der Magnetostriktion sind in solchen Spinstrukturen die Bindungsabstände nicht mehr gleichartig. Ferromagnetisch gekoppelte Paare haben einen kleineren Abstand als antiferromagnetisch gekoppelte. In Kombination mit einer Ionen-zentrierten Ladungsordnung ist somit die räumliche Inversionssymmetrie gebrochen. Dieses Szenario scheint in $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ realisiert zu sein und führt unterhalb von $T_N = 16 \text{ K}$ zu einem

ferroelektrischen Zustand. Auch im E-Typ antiferromagnetischen Zustand sind Spins in “up-up-down-down”-Anordnung zu finden. In HoMnO_3 sind durch die Striktion nicht die Bindungsabstände sondern die Bindungswinkel nicht mehr gleichartig. Dies führt zu einer Verschiebung der Mn^{3+} -Ionen gegenüber den O^{2-} -Ionen und somit zu einem ferroelektrischen Zustand [84].

1.4.3 Multiferroische Komposita

Die oben dargestellten Mechanismen führen zu der Koexistenz von Ferromagnetismus und Ferroelektrizität in einphasigen Materialien. Eine weitere Möglichkeit, die Ordnungsphänomene zu kombinieren, ist ein ferromagnetisches und ein ferroelektrisches Material in engen Kontakt zu bringen. Die Kopplung der Ordnungsparameter kann dann indirekt über die mechanische Kopplung an der Grenzfläche erfolgen. Magnetoelektrische Effekte entstehen in den Komposita als Produkteigenschaft [85] einer piezomagnetischen und einer piezoelektrischen Phase [86]. So ist zum Beispiel die Generation einer elektrischen Polarisation durch ein magnetisches Feld möglich. Dabei wird aufgrund des inversen piezomagnetischen Effektes eine Dehnung der magnetischen Phase erzeugt, wenn die Probe einem magnetischen Feld ausgesetzt wird. Diese Dehnung kann bei guter mechanischer Kopplung über die Grenzfläche, in der piezoelektrischen Phase zu einer elastischen Spannung führen, die über den piezoelektrischen Effekt eine Polarisation generiert. Die dabei beobachteten magnetoelektrischen Koeffizienten $\alpha_{ij} = \frac{dP_i}{dH_j}$ übersteigen die der einphasigen Multiferroika um Größenordnungen [87]. Die Güte der Kopplung wird durch einen Kopplungsparameter $0 \leq \kappa \leq 1$ beschrieben. Die Mikrogeometrie des Kompositums, also die Topologie der Grenzflächen, hat einen großen Einfluss auf die Kopplung. Beim Modellieren der elastischen Kopplung unterscheidet man dabei drei Fälle [87], siehe Abb.6:

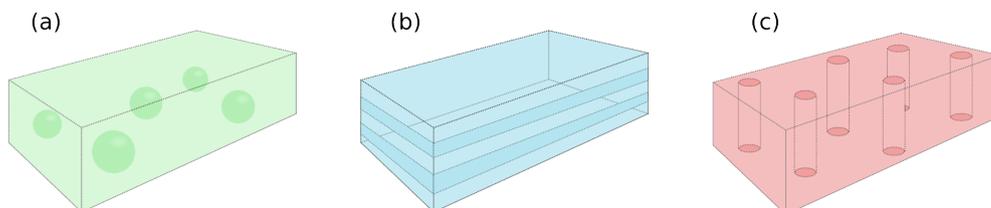


Abbildung 6: Kompositum-Typen: Partikulär (a), laminar (b) und phaserig (c).

1. Partikuläre Komposita, bestehend aus quasi nulldimensionalen Partikeln, die in einer dreidimensionalen Matrix eingebettet sind. Ein solches Material wird als 0-3-Kompositum bezeichnet.
2. Laminare Komposita, bestehend aus quasi zweidimensionalen Lamellen oder Lagen der einzelnen Komponenten, die abwechselnd aufeinander angeordnet sind. Ein solches Material bezeichnet man als 2-2-Kompositum.
3. Faserige Komposita, bestehend aus quasi eindimensionalen Fasern, die in einer dreidimensionalen Matrix eingebettet sind. Ein solches Material wird als 1-3-Kompositum bezeichnet.

Sechs Größen sind nötig, um das magnetoelektrische Verhalten eines Kompositums zu beschreiben: Die elastische Spannung $\hat{\sigma}$ und Dehnung $\hat{\epsilon}$, die elektrische Verschiebung \vec{D} und Feldstärke \vec{E} und die magnetische Induktion \vec{B} und Feldstärke \vec{H} . Es gelten die Relationen [88]:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma} &= \hat{s}\hat{\epsilon} - \hat{d}^T \vec{E} - \hat{q}^T \vec{H} \\ \vec{D} &= \hat{d}\hat{\epsilon} + \hat{\epsilon} \vec{E} + \hat{\alpha} \vec{H} \\ \vec{B} &= \hat{q}\hat{\epsilon} + \hat{\alpha}^T \vec{E} + \hat{\mu} \vec{H}\end{aligned}$$

wobei \hat{s} der Spannungstensor, \hat{d} der piezoelektrische Tensor, \hat{q} der piezomagnetische Tensor, $\hat{\epsilon}$ der dielektrische Tensor, $\hat{\alpha}$ der Tensor des linearen magnetoelektrischen Effektes und $\hat{\mu}$ der Tensor der magnetischen Permeabilität ist. Für ein laminares 2-2-Kompositum kann der transversale magnetoelektrische Koeffizient zu

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-f(1-f)(q_{11}q_{21})d_{31}}{\epsilon_{33}^p f(s_{11}^p - s_{12}^p) + (1-f)(s_{11}^m - s_{12}^m) - 2fd_{31}^2}$$

abgeleitet werden, wobei f den Volumenanteil der magnetischen Phase darstellt, und die Indizes p und m die jeweiligen Konstanten der piezoelektrischen bzw. der magnetischen Phase kennzeichnen.

1.5 Phänomenologische Beschreibung elastomagnetoelektrischer Effekte

Magnetoelektrische Effekte beschreiben die Wechselwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern in Materie. Ausgangspunkt ist die freie Energie des

Materials [89–92]:

$$F(\vec{E}, \vec{H}, \hat{\sigma}) = F_0 - F_s - F_{Feld} - F_{ME} - F_{piezo} - F_{piezoME} - F_{ME^2} - F_{piezo^2} - F_{Striktion}$$

Dabei wirken die Felder \vec{E} , \vec{H} und $\hat{\sigma}$ einzeln oder in Kombination. Die Beiträge zur freien Energie können in Effekte nullter, erster und zweiter Ordnung aufgeteilt werden. Die Effekte nullter Ordnung liegen auch ohne äußere Felder vor, beschreiben also die spontanen ferroischen Ordnungen. Effekte erster Ordnung sind die linearen feldinduzierten Effekte, der lineare magnetoelektrische Effekt und die Piezoeffekte erster Ordnung. Effekte zweiter Ordnung sind der piezo-magnetoelektrische Effekt, die magnetoelektrischen Effekte zweiter Ordnung, die Piezoeffekte zweiter Ordnung und die Striktionseffekte.

spontan			feldinduziert		
E	H	σ	E^2	H^2	σ^2
P^s	M^s	ϵ^s	$\hat{\epsilon}$	$\hat{\mu}$	$\hat{\sigma}$
linear ME	piezo		piezo ME		
EH	σH	σE	σEH		
$\hat{\alpha}$	\hat{d}	\hat{q}	$\hat{\pi}$		
ME ²		piezo ²		striktiv	
EH^2	HE^2	$E\sigma^2$	$H\sigma^2$	σE^2	σH^2
$\hat{\beta}$	$\hat{\gamma}$	\hat{D}	\hat{Q}	\hat{e}	\hat{m}

Tabelle 1: Vereinfachte Darstellung der Nomenklatur bei der Beschreibung elastomagnetoelektrischer Effekte.

Spontane ferroische Ordnungen Liegen ferroische Zustände vor, so tragen die spontane Polarisation P_s , die spontane Magnetisierung M_s und die spontane Dehnung ϵ_s mit $F_s = P_i^s E_i + M_i^s H_i + \epsilon_i^s \sigma_i$ ² zur freien Energie bei.

Lineare feldinduzierte Effekte Die linearen feldinduzierten Effekte tragen mit $F_{Feld} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \frac{1}{2} s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl}$ zur freien Energie bei. Dabei sind s_{ijkl} die Komponenten des Spannungstensors.

Linearer magnetoelektrischer Effekt Der Tensor $\hat{\alpha}$ beschreibt den linearen magnetoelektrischen Effekt, welcher mit $F_{ME} = \alpha_{ij} E_i H_j$ zur freien Energie beiträgt. Ein magnetisches Feld generiert dabei eine Polarisation $\Delta P_i = \alpha_{ij} H_j$

²Es gilt die Summenkonvention.

und ein elektrisches Feld generiert eine Magnetisierung $\Delta M_i = \alpha_{ij} E_j$. Es kann gezeigt werden, dass mit $\alpha_{ij} < \sqrt{\chi_{ii}^e \chi_{jj}^m}$ eine obere Grenze für den linearen Effekt durch die Tensorkomponenten der elektrischen und magnetischen Suszeptibilität χ_{ii}^e und χ_{jj}^m gegeben ist [7]. Da diese Größen in ferroischen Materialien besonders groß sind, bietet sich ein multiferroisches Material für einen ausgeprägten linearen magnetoelektrischen Effekt an.

Piezoefekte erster Ordnung Zu den Effekten erster Ordnung gehören auch der piezoelektrische und der piezomagnetische Effekt. Diese tragen mit $F_{Piezo} = d_{ikl} E_i \sigma_{kl} + q_{ikl} H_i \sigma_{kl}$ zur freien Energie bei. Dabei wird durch eine elastische Spannung die Polarisation $\Delta P_i = d_{ikl} \sigma_{kl}$ oder die Magnetisierung $\Delta M_i = q_{ikl} \sigma_{kl}$ generiert.

Magnetoelektrische Effekte zweiter Ordnung Die Tensoren $\hat{\beta}$ und $\hat{\gamma}$ beschreiben die magnetoelektrischen Effekte zweiter Ordnung, welche mit $F_{ME^2} = \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j E_k$ zur freien Energie beitragen. Ist $\hat{\beta} \neq 0$, so wird durch ein magnetisches Feld ein magnetoelektrischer Effekt induziert, so dass $\Delta P_i = \beta_{ij} H_j$ und $\Delta M_i = \beta_{ij} E_j$ gelten. Ist $\hat{\gamma} \neq 0$, so wird durch ein elektrisches Feld ein magnetoelektrischer Effekt induziert, so dass $\Delta P_i = \gamma_{ij} H_j$ und $\Delta M_i = \gamma_{ij} E_j$ gelten. Weiterhin führt $\hat{\gamma} \neq 0$ zu einer magnetfeldabhängigen dielektrischen Suszeptibilität $\chi_{lm} = \gamma_{ijk} H_i$.

Piezomagnetoelektrischer Effekt Der piezomagnetoelektrische Tensor $\hat{\pi}$ beschreibt magnetoelektrische Effekte, die durch eine elastische Spannung σ_{kl} induziert werden. Der piezomagnetoelektrische Effekt trägt mit $F_{piezoME} = \pi_{ijkl} E_i H_j \sigma_{kl}$ zur freien Energie bei. Ist $\hat{\pi} \neq 0$, so wird durch eine elastische Spannung ein magnetoelektrischer Effekt induziert, sodass $\Delta P_i = \pi_{ij} H_j$ und $\Delta M_i = \pi_{ij} E_j$ gelten.

Piezoefekte zweiter Ordnung Durch eine elastische Spannung σ_{lm} können auch die Piezoefekte zweiter Ordnung induziert werden. Sie tragen mit $F_{Piezo^2} = D_{ijklm} E_i \sigma_{jk} \sigma_{lm} + Q_{ijklm} H_i \sigma_{jk} \sigma_{lm}$ zur freien Energie bei. Ist $\sigma_{lm} \neq 0$, wird durch eine elastische Spannung σ_{jk} die Polarisation $\Delta P_i = D_{ijklm} \sigma_{jk}$ oder die Magnetisierung $\Delta M_i = Q_{ijklm} \sigma_{jk}$ generiert.

Striktionseffekte Elektro- und Magnetostriktion werden durch ein elektrisches bzw. magnetisches Feld induziert. Sie tragen mit $F_{Striktion} = e_{ijkl}\sigma_{ij}E_kE_l + m_{ijkl}\sigma_{ij}H_kH_l$ zur freien Energie bei.

2 Grundlegendes zu den verwendeten Materialien

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Materialien dargestellt werden. Sowohl Lanthan-Calcium-Manganat (LCMO) als auch Barium-Titanat (BTO) kristallisieren vorwiegend in der Perowskitstruktur, deren Grundbausteine, Sauerstoffoktaeder, eine große Anzahl Freiheitsgrade besitzen. In Abb.7 sind schematisch die Hochtemperaturphase und zwei Mechanismen dargestellt, die zu Phasen niedriger Symmetrie führen. Sowohl für LCMO als auch für BTO werden ausgeprägte Korrelationseffekte der Ladungsträger beobachtet. Dies führt vor allem bei Dotierung der Materialien zu drastischen Änderungen der Grundzustände. Am Ende des Kapitels sollen die Eigenschaften der Manganat-Titanat Grenzfläche vorgestellt werden.

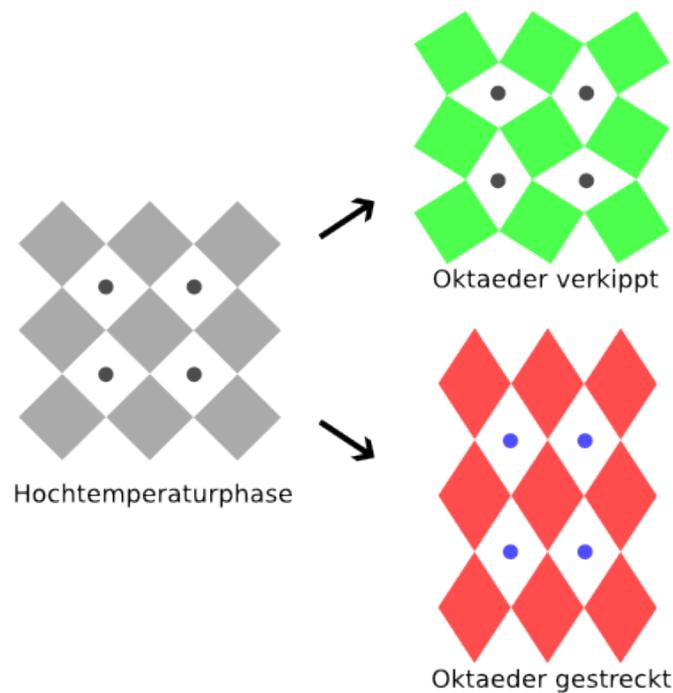


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Perowskitstruktur. Die Hochtemperaturphase mit kubischer P_{m3m} -Symmetrie (links) und die zwei grundlegenden Mechanismen, die zu Phasen niedriger Symmetrie führen: Drehung (rechts oben) oder Streckung (rechts unten) der Sauerstoffoktaeder.

2.1 Lanthan-Calcium-Manganat

Als LCMO werden im Allgemeinen die Manganate der chemischen Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bezeichnet, also Festkörper-Mischungen der Manganate LaMnO_3 und CaMnO_3 . Viele physikalische Eigenschaften des LCMO sind durch die Konkurrenz von Lokalisierung und Delokalisierung der Ladungsträger geprägt, die zu unterschiedlichen Ordnungen der Ladung, sowie des Spin- und Orbitalsystems führen. Das Wechselspiel zwischen der kinetischen Energie der Ladungsträger, der antiferromagnetischen Austauschenergie, der elastischen Energie von Jahn-Teller-Verzerrungen und der kurzreichweitigen Coulombenergie bestimmt dabei sowohl die orbitale und magnetische Ordnung, als auch den Grad der Delokalisierung der Ladungsträger [93]. Die Längenskala, auf der die Delokalisierung stattfindet, reicht dabei von der Ausdehnung der kovalenten Mn-O-Bindungen im Modell des Superaustausches [94], bis zur langreichweitigen Delokalisierung im Modell des Doppelaustausches [95, 96]. Da Superaustausch zu einem antiferromagnetischen und Doppelaustausch zu einem ferromagnetischen Zustand führt, ist der Grad der Delokalisierung an die magnetische Ordnung geknüpft. Anhand des magnetischen Phasendiagramms soll im Folgenden der Übergang vom ferromagnetischen metallischen Zustand bei $x = \frac{3}{8}$ zum antiferromagnetischen isolierenden Zustand bei $x = \frac{5}{8}$ dargestellt werden. Zusätzlich werden die Eigenschaften sehr dünner Schichten und die Möglichkeiten der ferroelektrischen Ordnung in LCMO diskutiert.

2.1.1 Magnetisches Phasendiagramm

Ladungsneutralität ist gewährleistet, wenn in der formalen Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ die Substitution von La^{3+} durch Ca^{2+} zu einer Mischvalenz $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ führt. Somit gibt die Menge der Ca-Ionen das Mischungsverhältnis der Mangan-Valenzen vor. Im folgenden wird der Begriff Dotierung für den Anteil x der Ca-Ionen in der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ verwendet, obwohl relevante Konzentrationen viel größer sind, als übliche Dotierungen in Halbleitermaterialien. Aufgrund der ausgeprägten Jahn-Teller-Aktivität der Mn^{3+} -Ionen [93] ändert sich durch die Dotierung nicht nur die Besetzung der Mangan-d-Zustände sondern auch die Dichte lokaler Verzerrungen, was maßgeblich die orbitale Struktur und damit die Transporteigenschaften bestimmt. Ein schematisches Phasendiagramm der Manganate $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ist in Abb.8 dargestellt. Es kann in den sogenannten lochdotierten Bereich

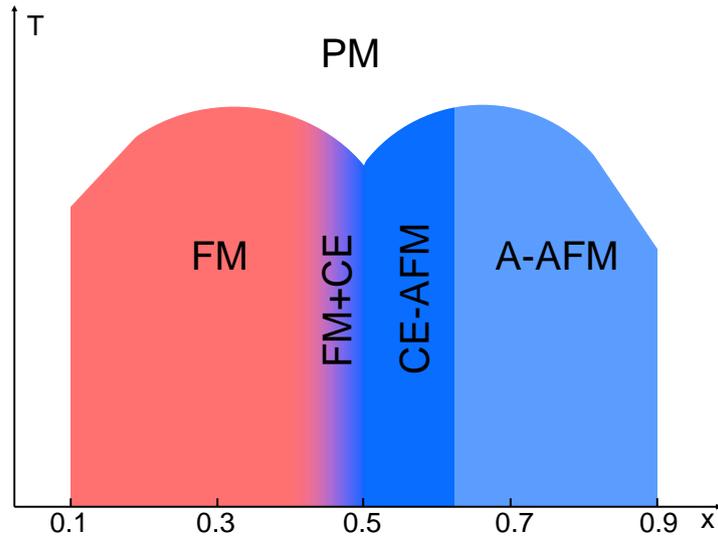


Abbildung 8: Das schematische Phasendiagramm der Manganate $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ zeigt den Übergang vom ferromagnetischen Grundzustand (FM) bei kleinen Dotierungen ($x \leq 0,4$) zum antiferromagnetischen Grundzustand mit CE-Ordnung (CE-AFM) bei mittleren ($0,5 \leq x \leq 0,57$) und mit A-Ordnung bei großen Dotierungen ($x \geq 0,57$). Dazwischen existiert ein Bereich mit einem phasenseparierten Grundzustand (FM+CE), gebildet aus ferromagnetisch und antiferromagnetisch geordneten Bereichen. Bei hohen Temperaturen liegt für alle Dotierungen eine paramagnetische (PM) Phase vor.

($x < \frac{1}{2}$) und den elektronendotierten Bereich ($x > \frac{1}{2}$) unterteilt werden. Im lochdotierten Bereich ist der Grundzustand überwiegend ferromagnetisch und im elektronendotierten Bereich ausschließlich antiferromagnetisch. Diese Asymmetrie spiegelt den Unterschied der orbitalen Entartung der beiden Bereiche wider. Nur im lochdotierten Bereich ist die Entartung der e_g -Orbitale durch den Jahn-Teller Effekt aufgehoben [93]. Von $x = 0$ ausgehend, besetzen die hinzu dotierten Löcher das nicht-entartete e_g -Band, womit in diesem Bereich das Modell des Doppelaustausches gültig ist.

Delokalisierung durch Doppelaustausch

Das Doppelaustausch-Modell [95–97] beschreibt, wie durch den Gewinn an kinetischer Energie aufgrund einer Delokalisierung der in das e_g -Band eingebrachten Löcher eine ferromagnetische Konfiguration der lokalisierten t_{2g} -Spins stabilisiert wird. Wird eine Kette aus Mangan- und Sauerstoff-Ionen betrachtet, ist es willkürlich, an welchem Manganion sich ein hinzugefügtes Loch

aufhält, wenn alle Konfigurationen entartet sind. Die Quantenmechanik sagt voraus, dass der Grundzustand dann die Superposition aller Konfigurationen ist, was einem delokalisierten Zustand entspricht. Durch die Delokalisierung wird die kinetische Energie im e_g -Band abgesenkt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Doppelaustausch ist nur dann gro, wenn der Spin des beteiligten e_g -Elektrons erhalten bleibt. Zusätzlich existiert eine starke Hund’sche Kopplung zwischen den itineranten e_g - und den lokalisierten t_{2g} -Spins. Dadurch hebt eine nicht-parallele Ausrichtung der t_{2g} -Spins die Entartung auf und nur eine parallele Ausrichtung ermöglicht die Delokalisierung der e_g -Elektronen. Der ferromagnetische Grundzustand ist genau dann stabil, wenn der Gewinn an kinetischer Energie im e_g -Band groer ist, als die Austauschenergie des antiferromagnetischen Superaustausches [93]. Im Phasendiagramm ist zu erkennen, dass der Doppelaustausch ab $x \approx 0,2$ den ferromagnetischen metallischen Zustand stabilisieren kann. Für Dotierungen oberhalb $x \approx \frac{1}{2}$ werden eine Reihe antiferromagnetischer Phasen beobachtet. Dafür sind vor allem die Hubbardenergie der e_g -Elektronen und die elastische Energie der Lokalen Verzerrungen verantwortlich.

Lokalisierung aufgrund der Coulombabstoung

Mit der Anzahl der Löcher, die in das e_g -Band eingebracht werden, steigt auch die Wahrscheinlichkeit, zwei Löcher an einem Mn-Ion anzutreffen. Die dazu aufzubringende Coulombenergie, auch Hubbardenergie genannt, hebt die Entartung der Manganionen im Doppelaustausch auf und steht somit dem Energiegewinn der Delokalisierung gegenüber [98, 99]. Die Coulombabstoung ist ab $x \approx \frac{1}{2}$ so gro, dass der Grundzustand nicht mehr ferromagnetisch ist. In einem Bereich $0,5 < x < 0,57$ wird diskutiert, dass der Grundzustand aus ferromagnetischen Zickzack-Ketten besteht, die antiferromagnetisch gekoppelt sind [100]. Dieser sogenannte CE-AFM Zustand ist in Abb.9 skizziert. Die CE-AFM Phase ist aufgrund einer orbitalen Ordnung stabil und weist unterhalb von $T_{CO} \approx 220 - 240$ K eine Ladungsordnung auf. Die AFM-Ordnung setzt unterhalb von $T_N \approx 140 - 155$ K ein. Da die Tendenz zur Lokalisierung schon in der ferromagnetischen Phase zu finden ist, wird für $0,4 \leq x \leq 0,5$ eine Phasenseparation in ferromagnetische und CE-AFM Bereiche diskutiert [101]. Für $x > 0,57$ ist die C-AFM Phase stabil, die aus linearen ferromagnetischen Ketten besteht, die antiferromagnetisch gekoppelt sind.

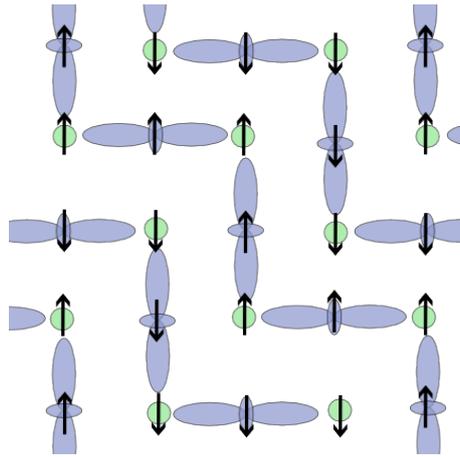


Abbildung 9: Schematische Darstellung der CE-Typ orbitalen und antiferromagnetischen Ordnung in der (xy)-Basalebene; nach [93].

Lokalisierung durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind die Ladungsträger nicht mehr als frei anzusehen, sondern im Bild kleiner Holstein-Polaronen oder Jahn-Teller-Polaronen zu behandeln [102, 103]. Ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung genügend stark, führt sie aufgrund des im englischen mit “self trapping” bezeichneten Prozesses zu einer Lokalisierung der Ladungsträger. Dabei kann die lokale Gitterverzerrung, die ein Mn^{3+} -Ion aufgrund des Jahn-Teller-Effekts umgibt, als Defekt angesehen werden, an dem das Polaron selbst gebunden ist. Rechnungen zeigen, dass die Coulombabstoßung und die Jahn-Teller-Verzerrungen sich gegenseitig bei der Tendenz zur Lokalisierung der Ladungsträger verstärken [102]. Eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung vermag Polaronen in Paaren zu binden, was zu einer noch stärkeren Lokalisierung führt.

2.1.2 Transporteigenschaften und Magnetismus

Der Grad der Lokalisierung hat einen großen Einfluss auf den elektrischen Transport. In Abb.10 ist in schwarz der Widerstand einer dünnen Schicht $\text{La}_2\text{Ca}_1\text{MnO}_3$ ($d \approx 56 \text{ nm}$) als Funktion der Temperatur dargestellt. Oberhalb der magnetischen Curie-Temperatur verhält sich das Material wie ein Halbleiter und der Temperaturverlauf kann durch eine thermisch aktivierte Polaronenleitfähigkeit beschrieben werden. Mit abnehmender Temperatur werden immer mehr Polaronen zu Paaren gebunden. Die zunehmende Dichte dieser Bipolaronen wird für den starken Anstieg des elektrischen Widerstan-

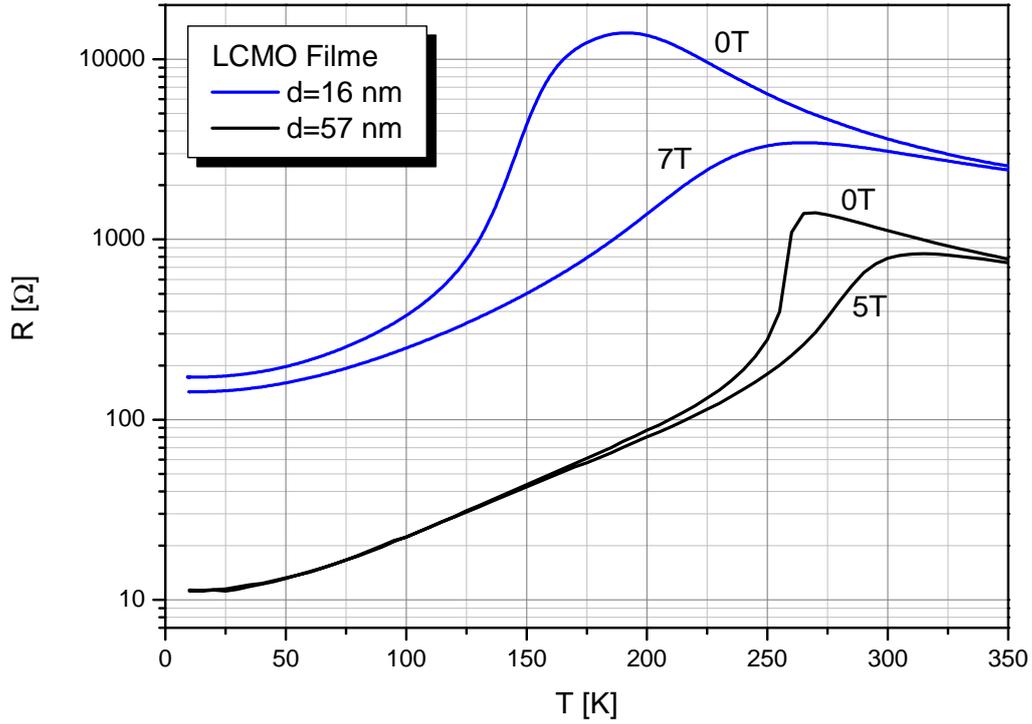


Abbildung 10: Transporteigenschaften dünner $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Schichten als Funktion der Temperatur, gemessen im Nullfeld und im Magnetfeld von 5 T bzw. 7 T. Die Schicht der Dicke $d \approx 56$ nm (schwarz) zeigt die für diese Dotierung ($x = \frac{1}{3}$) maximal erreichbare Metall-Isolator Übergangstemperatur $T_{MI} \approx 265$ K und einen Magnetowiderstandseffekt nur im Bereich des Phasenübergangs. Die sehr dünne Schicht ($d \approx 16$ nm) (blau) zeigt eine reduzierte Metall-Isolator Übergangstemperatur $T_{MI} \approx 185$ K und Magnetowiderstand bis zu tiefen Temperaturen.

des bei T_C verantwortlich gemacht [104]. Die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente beim Übergang in die ferromagnetische Phase bricht die Bindung der Bipolaronen auf und führt so zur Delokalisierung und damit zu einem abrupten Absinken des Widerstandes. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ändert bei dieser als Metall-Isolator-Übergangstemperatur T_{MI} bezeichneten Temperatur ihren Charakter von isolierend zu metallisch. In der Umgebung von T_{MI} ist der elektrische Transport sehr empfindlich in Bezug auf magnetische Felder. Schon einige Tesla Flussdichte verringern den Widerstand sehr stark. Dieser kolossale Magnetowiderstand (CMR) wird auch im Zusammenhang mit der Phasenseparation in FM und CE-AFM diskutiert [105]. Für Dotierungen $x > 0,4$ ändert sich der elektrische Transport deutlich. Im Be-

reich $0,4 < x < 0,5$ tritt in Messungen von $R(T)$ zwar noch ein Maximum im Widerstand zu Tage, das einem MI-Übergang zugeordnet werden kann, bei tiefen Temperaturen kann jedoch kein metallischer Charakter mehr beobachtet werden. Für diese Zusammensetzungen kann der CMR in einem sehr großen Temperaturbereich bis hin zu tiefen Temperaturen gemessen werden. Des Weiteren wird beobachtet, dass $T_{MI} \neq T_C$ ist, was durch Perkolation im Rahmen der Phasenseparation erklärt werden kann. Ab $x = \frac{1}{2}$ spiegelt sich die bei dieser Dotierung diskutierte Ladungsordnung in einer isolierenden Transportcharakteristik im gesamten Temperaturbereich wider. Der Transport ist in diesem Bereich stark nichtlinear, da der Widerstand von der Stromstärke oder der elektrischen Spannung abhängt. Solche Phänomene werden im Rahmen von gleitenden Ladungsdichtewellen oder dem Schmelzen der Polaronenordnung diskutiert [106–108]. Erste Anzeichen für die Ladungsdichtewellen und den nichtlinearen Transport wurden bereits bei $x \approx 0,3$ beobachtet [109, 110].

2.1.3 Eigenschaften sehr dünner Schichten

An jeder Grenzfläche unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften der Manganate von denen im Inneren des Materials. Bei sehr dünnen Schichten können dadurch auch die Eigenschaften der gesamten Schicht beeinflusst sein. Jede Grenzfläche stellt einen Symmetriebruch dar, da das Mn-O-Mn Netzwerk an dieser Stelle endet [111] und es kann zu einer Rekonstruktion der Orbitale kommen [112]. Viele Untersuchungen [113–117] an formal ferromagnetischen $\text{La}_2\text{Ca}_\frac{1}{3}\text{MnO}_3$ - und $\text{La}_2\text{Sr}_\frac{1}{3}\text{MnO}_3$ -Schichten zeigen im Fall sehr dünner Lagen übereinstimmend einen deutlichen Trend: Unterhalb einer ersten kritischen Schichtdicke d_{krit}^{el} zeigen die Proben elektrisch isolierendes Verhalten und keinen MI-Übergang mehr. Die Curietemperatur ist dann schon deutlich kleiner geworden. Jedoch ist erst ab einer zweiten kritischen Dicke d_{krit}^{mag} die Curietemperatur vollständig unterdrückt und die Schichten verlieren ihren ferromagnetischen Charakter. Der Unterschied zwischen den beiden kritischen Dicken kann im Bild eines inhomogenen magnetischen Grundzustandes mithilfe der Perkolationstheorie gedeutet werden: Zerfällt die Probe unterhalb von d_{krit}^{el} in ferromagnetische metallische Cluster, die durch isolierendes Material getrennt sind, kann zwar kein MI-Übergang mehr beobachtet werden jedoch immer noch eine magnetische Hysterese. Erst unterhalb von d_{krit}^{mag} sind keine ferromagnetischen Cluster mehr vorhanden.

Die Existenz dieser oft als magnetisch “tote” Lage bezeichnete Grenzflächenregion ist weitgehend unabhängig vom verwendeten Substrat, auf dem die dünnen Filme abgeschieden wurden [116]. Andererseits ist sowohl die Dicke der veränderten Region als auch deren Einfluss auf den Rest des Films abhängig vom verwendeten Substrat [117], was auf einen Einfluss der elastischen Spannung hinweist. Welche Rolle die elastische Spannung in Bezug auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften spielt, wurde in mehreren Studien untersucht: Ziese et al. diskutieren die Unterschiede in der kritischen Dicke in Bezug auf die Verwendung unterschiedlicher Substrate [113]. Die auf SrTiO₃ (STO) gewachsenen LCMO-Filme stehen unter starker Zugspannung und zeigen in der Studie eine kritische Dicke $9 \text{ nm} < d_{krit}^{mag} < 22 \text{ nm}$. Die auf LaAlO₃ (LAO) gewachsenen LCMO-Filme stehen unter starker Druckspannung und zeigen eine kritische Dicke $2,2 \text{ nm} < d_{krit}^{mag} < 4,5 \text{ nm}$. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass eine große elastische Spannung zwar die absoluten Werte d_{krit}^{mag} und d_{krit}^{el} beeinflusst, aber nicht die Ursache der sogenannten toten Lage darstellt. Diverse Autoren haben versucht, die Effekte der Verspannung von anderen Einflüssen der Grenzflächen zu trennen. So haben Huijben et al. dünne LCMO-Schichten untersucht, die auf nahezu perfekt der LCMO-Gitterkonstante angepassten LSAT-Substraten gewachsen wurden. Dennoch ist ab einer kritischen Dicke $3 \text{ nm} < d_{krit}^{el} < 6 \text{ nm}$ kein MI-Übergang mehr zu beobachten. Zwei Arbeiten zeigen den Einfluss von elastischen Spannungen auf die Eigenschaften dünner LCMO-Lagen, die nicht von Isolatoren sondern von ferromagnetischen Manganaten begrenzt sind. In solchen Fällen bleibt das Mn-O-Mn Netzwerk an den Grenzflächen erhalten und es sollten vorwiegend Verspannungseffekte auftreten. Giesen et al. haben LSMO-LCMO Übergitter auf MgO-Substraten präpariert und argumentieren, dass aufgrund des an den Grenzflächen erhaltenen Mn-O-Mn Netzwerkes und bei geringer Verspannung keine Anzeichen für einen inhomogenen magnetischen Zustand zu finden sind [111]. Klein et al. andererseits haben LBMO-LCMO-LBMO Strukturen auf STO-Substraten präpariert und zeigen, dass die stark gedehnten LCMO-Lagen einen elektrisch isolierenden und orbital geordneten Grundzustand ausbilden [118]. Das heißt, dass sowohl eine genügend große elastische Spannung als auch das Vorhandensein von Grenzflächen in dünnen LCMO-Schichten zu einem magnetisch inhomogenen Zustand zu führen.

Das Auftreten der toten Lage hat weitreichende Konsequenzen bei der Untersuchung spinelektronischer Elemente. Die für La₂Sr_{1/3}MnO₃ experimentell

nachgewiesene hohe Spinpolarisation ($P \geq 90\%$) [119, 120] sollte in LSMO-STO-LSMO Tunnelkontakten zu einem sehr großen Tunnelmagnetowiderstand (TMR) auch bei Raumtemperatur führen. Es wird jedoch beobachtet, dass der TMR wesentlich stärker mit ansteigender Temperatur zurückgeht, als die Magnetisierung erwarten lässt und bei Raumtemperatur bereits völlig unterdrückt ist [121].

2.1.4 Mögliche Mechanismen der Ferroelektrizität

Auf die mögliche Existenz einer ferroelektrischen Phase in LCMO wurde bisher vor allem in Modellrechnungen hingewiesen [13, 122]. Dabei beziehen sich die Autoren auf LCMO mit einer Dotierung nahe $x \approx 0,5$, ab der die Tendenz zur Ladungsordnung vorhanden ist. Analog werden die Ergebnisse für das verwandte $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -System diskutiert, wo aufgrund der geringeren Breite des e_g -Bandes die Tendenz zur Ladungsordnung sogar schon ab $x \approx 0,3$ beobachtet wird. Den Ausgangspunkt der Diskussion stellt die Erkenntnis dar, dass ein Zustand zwischen den zwei Arten der Ladungsdichteverteilung, Ionen-zentriert und Bindungs-zentriert, einen Bruch der Inversionssymmetrie hervorruft. Dieser Zustand wurde in Kapitel 1.4.1 den Typ I Multiferroika zugeteilt und in Abb.4 ist das Zustandekommen des Symmetriebruches schematisch dargestellt. Im Fall der Manganate mit halber Füllung ($x = 0,5$) wird davon ausgegangen, dass eine Ionen-zentrierte Ladungsordnung vorliegt [13], die einem Schachbrettmuster entspricht. Der Grad der Ladungsdisproportionierung erreicht dabei aber nicht den $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Valenzzustand, sondern bewegt sich im Bereich $\text{Mn}^{(3,5\pm 0,1)+}$. Der magnetische Grundzustand ist in diesem Fall die CE-AFM Anordnung der Spins. Das andere Extrem, die Bindungs-zentrierte Ladungsordnung wird für $x = 0,4$ vor allem für kleinere Bandbreite (PCMO) diskutiert. In diesem Fall kann der magnetische Grundzustand durch eine orthogonale magnetische Struktur beschrieben werden, die der bevorzugten Anordnung im Fall einer Dimerisation entspricht [123]. In diesem sogenannten Zener-Polaron-Zustand ist die Ladungsdisproportionierung verschwunden. Stattdessen ist ein Teil der Ladung zwischen den Mn-Ionen lokalisiert, womit dieser Zustand einer Bindungs-zentrierten Ladungsdichteverteilung entspricht. Der magnetische Grundzustand der CE-Phase kann durch die Rotation der Dimer-Spins in den Grundzustand der Zener-Polaronen überführt werden. Dies ist in Abb.11 schematisch dargestellt. Efremov et al. konnten mit Hil-

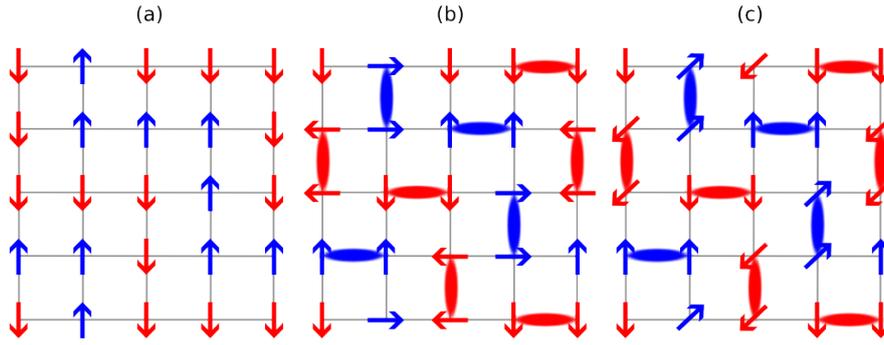


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Anordnung magnetischer Momente in der (xy)-Basalebene von Manganaten mit kleiner Bandbreite nahe halber Füllung; nach [13]. Die CE-AFM Spinordnung (a) kann durch eine Rotation der Dimerspins (verbundene Pfeile) in die Spinanordnung der Zener-Polaronen-Phase (b) überführt werden. Ein Zustand dazwischen (c), mit einer Rotation um weniger als 90 Grad, bricht die Inversionssymmetrie und ist somit ferroelektrisch.

fe eines um entartete Orbitale erweiterten Doppelaustausch-Modells (DDEX) zeigen, dass der Zwischenzustand, in dem die Dimerspins nur um einen Winkel $\theta < 90^\circ$ gedreht sind, eine ferroelektrische Polarisierung aufweist [13]. Die Größe der Polarisierung wurde zu $P \approx 0,1 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ abgeschätzt, was im Vergleich zu klassischen Ferroelektrika einen sehr kleinen Wert darstellt. Experimentell wurden Zenerpolaronen für PCMO nachgewiesen [17, 108] und durch Messungen des elektrischen Feldgradienten ein Übergang in eine elektrisch polare Phase bestätigt [124]. Ob der ferroelektrische Zustand auch in LCMO stabil sein kann ist noch ungeklärt. Jedwede Verringerung der Bandbreite, die zu stärkerer Lokalisierung führt, sollte jedoch zur Stabilisierung auch im Fall von LCMO beitragen.

Rechnungen von Giovannetti et al. ergeben für $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$, dass im symmetrischen (unpolaren) CE-Zustand allein die Spinrotation zu einer ferroelektrischen Polarisierung führen kann [122]. Diese Rotation kann durch ein äußeres Magnetfeld verursacht werden, wobei in diesem Fall von einer induzierten Ferroelektrizität gesprochen wird. In einer Kombination von Dichtefunktional- und Modellhamiltonian-Rechnungen führt die Rotation der Dimerspins in der ladungsgeordneten Phase mit $P2_1/m$ -Symmetrie zu einer Polarisierung entlang der a-Achse. Im Gegensatz zu der Arbeit von Efremov et al. ist hier jedoch eine Rotation um $\theta = 90^\circ$ nicht ausreichend für die vollständige Transformation in die Bindungs-zentrierte Ladungsordnung. Die Polarisierung nimmt mit

dem Rotationswinkel kontinuierlich zu und erreicht für $\theta = 90^\circ$ ein polares Moment $P \approx 3 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$. Dieser ferroelektrische Zustand ist von rein elektronischer Natur und die Polarisation ändert sich in den Modellrechnungen nur unbedeutend unter Relaxation der Ionen. Für die $P2_1nm$ -Symmetrie wurde desweiteren eine magnetisch schaltbare Polarisation entlang der b-Achse gefunden. Auch diese ferroelektrische Polarisation ist rein elektronischer Natur und erreicht in den Rechnungen einen Wert von $P \approx 7,2 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$.

2.2 Bariumtitanat

Bariumtitanat BaTiO_3 (BTO) kristallisiert wie LCMO in der Perowskitstruktur und ist im Grundzustand ein ferroelektrisches Material. Ein BTO-Ein-kristall durchläuft beim Abkühlen aus der unpolaren kubischen Hochtemperaturphase drei ferroelektrische Phasenübergänge: Von der kubischen in die tetragonale Phase bei $T = 393 \text{ K}$, von der tetragonalen in die orthorhombische Phase bei $T = 278 \text{ K}$ und von der orthorhombischen in die rhomboedrische Phase bei $T = 183 \text{ K}$ [125]. Bei dem Übergang in die tetragonale Phase verschiebt sich, aufgrund der ferroelektrischen Instabilität (1.1), der Schwerpunkt der positiven Ionen gegenüber dem der negativen um $\Delta \approx 0,15 \text{ \AA}$ [126]. Das dadurch hervorgerufene elektrische Dipolmoment ist die Grundlage der spontanen Polarisation. Die Größe und Orientierung der Polarisation bestimmt entscheidend die dielektrischen, piezoelektrischen und mechanischen Eigenschaften des Materials.

In dünnen BTO Filmen ist die Polarisation stark von elastischen und elektrischen Randbedingungen abhängig. Einerseits ist durch die ausgeprägte Elektrostriktion die Polarisation an die elastische Dehnung geknüpft, andererseits beeinflussen die angrenzenden Materialien (meist metallische Elektroden) durch Entpolarisationsfelder die Polarisation des BTO. Im folgenden sollen somit die Eigenschaften dünner BTO Schichten unter besonderer Beachtung der Grenzflächeneffekte dargestellt werden.

2.2.1 Einfluss elastischer Randbedingungen

Da Ferroelektrika eine ausgeprägte Elektrostriktion zeigen und über die freie Energie alle dielektrischen Eigenschaften an die Polarisation geknüpft sind, ist eine starke Abhängigkeit dieser Größen von der elastischen Verspannung zu erwarten [127]. Aufgrund der quadratischen Kopplung der Polarisation an

die Dehnung $P \propto \epsilon^2$, wirken dabei sowohl positive als auch negative Dehnungen stabilisierend auf die ferroelektrische Phase. In dünnen Schichten ist eine biaxiale Dehnung³ von mehreren Prozent realisierbar [128], und so wurde für BTO eine Erhöhung der ferroelektrischen Curie-Temperatur, in Abhängigkeit von der biaxialen Verspannung, von bis zu $\Delta T_C = 500^\circ\text{C}$ nachgewiesen [129]. Diese Erhöhung der Übergangstemperatur ist zusätzlich mit einer um den Faktor 2,5 größeren spontanen Polarisation, verglichen mit einem BTO Einkristall, verbunden. Verschiedene theoretische Modelle unterstützen diese experimentellen Ergebnisse [128]. Obwohl die modellierten Dehnungs-Phasendiagramme in einigen Details voneinander abweichen, zeigen alle für genügend große negative Dehnungen $\epsilon < -1,5\%$ das gleiche Ergebnis: In dünnen Filmen, die eine derart große negative Dehnung aufweisen (wie sie bei dem Wachstum auf LCMO zu erwarten ist), bleibt nur ein ferroelektrischer Übergang in die sogenannte c-Phase erhalten [130–132]. Aufgrund der biaxialen Verspannung ist schon die Hochtemperaturphase tetragonal, sodass der Übergang in die c-Phase ein Übergang aus einer unpolaren tetragonalen in eine polare tetragonale Phase darstellt. Dabei wird eine deutliche Vergrößerung der Tetragonalität $\frac{c}{a}$ und eine Änderung des Signals der zweiten Harmonischen (SHG) beobachtet [129]. Die Curie-Temperatur dieses Phasenübergangs ist im Vergleich zu unverspannten Filmen stark erhöht. Für einen BTO Film, der auf einem DyScO₃-Substrat mit gepulster Laserablation abgeschieden wurde und der eine biaxiale Dehnung von $\epsilon = -1,7\%$ zeigt, ist die Curie-Temperatur auf $T_C \approx 670^\circ\text{C}$ erhöht [129]. Die Polarisation ist in der c-Phase parallel zu [001] orientiert und es wurde durch thermodynamische Simulationen gezeigt, dass ein unregelmäßiges Domänenmuster zu erwarten ist [130].

Bariumtitanat ist nicht nur ein ferroelektrisches, sondern auch ein ferroelastisches Material. In den Titanaten ATiO₃ mit A = Ca, Sr, Ba, Pb sind neben der tetragonalen ferroelastischen Instabilität, bei der im Fall von BTO die ferroelektrische Polarisation einsetzt, auch noch antiferroelastische Instabilitäten bekannt. Die Rotation der Sauerstoffoktaeder in SrTiO₃ bei $T = 105\text{ K}$ stellt einen solchen Phasenübergang dar. An Grenzflächen von PbTiO₃, das im Volumen ausschließlich die tetragonale Phase zeigt, wurde die antiferroelastische Instabilität für die Unterdrückung der ferroelektrischen Polarisation verantwortlich gemacht [133]. In Übergittern aus STO und BTO wurde beobachtet,

³Die biaxiale Dehnung $\epsilon = \frac{(a_{ii}-a_0)}{a_0}$ ergibt sich aus der Gitterkonstante des unverspannten Materials a_0 und der Gitterkonstante in der Schichtebene des verspannten Films a_{ii} .

dass durch die elastische Kopplung der Materialien die antiferroelastische Instabilität im STO unterdrückt wird und stattdessen die tetragonale polare Phase stabil ist [134, 135]. An der Grenzfläche zwischen einem tetragonalen und einem antiferroelastischen Material kann eine Konkurrenz und Wechselwirkung zwischen diesen Phasen nicht ausgeschlossen werden.

2.2.2 Einfluss elektrischer Randbedingungen

Jede Grenzfläche eines ferroelektrischen Materials, auf der die Polarisation eine senkrechte Komponente hat, kann als polar, d.h. geladen, angesehen werden. Das durch diese Ladungen hervorgerufene Entpolarisationsfeld ist der Polarisation, die es verursacht, immer entgegengerichtet. Die Größe des Entpolarisationsfeldes ist bei konstanter Polarisation umgekehrt proportional zur Dicke des ferroelektrischen Films, und kann somit für sehr dünne Filme so groß werden, dass der ferroelektrische Zustand destabilisiert wird [136]. Die große elektrostatische Energie der Entpolarisationsladungen kann vermieden werden, indem sich Domänen ausbilden oder die Ladung in der Nähe der Oberflächen des Ferroelektrikums abgeschirmt wird.

Domänen Bei einem idealen Multidomänenzustand wäre keine Komponente der Polarisation senkrecht zur Oberfläche vorhanden, was Domänen mit einer Polarisation entlang der Oberflächen voraussetzt. Wie in 2.2.1 dargestellt, liegt in dünnen verspannten Filmen jedoch eine uniaxiale Anisotropie vor, die eine Polarisation entlang der Oberfläche ausschließt. 180° Domänen von einigen Nanometern Größe können zumindest die elektrostatische Energie der Oberflächenladungen stark verringern. Für dünne PbTiO_3 Filme wurde nachgewiesen, dass ein Zerfallen in 180° Domänen die ferroelektrische Polarisation bis zu einer Schichtdicke von $d = 1,2 \text{ nm}$ ermöglicht [137]. Es wird auch die Möglichkeit von Abschlussdomänen diskutiert, wie sie in ferromagnetischen Filmen beobachtet werden. Die ionische Polarisierbarkeit von SrRuO_3 Elektroden ermöglicht dabei an der Grenzfläche zu einem BTO Film Abschlussdomänen mit einer Polarisation parallel zur Grenzfläche [138].

Abschirmung Metallische Elektroden stellen freie Ladungsträger zur Verfügung, die die Entpolarisationsladungen zu einem gewissen Grad abschirmen können. Im Rahmen der Thomas-Fermi-Theorie kann die Abschirmung durch die Polarisation des Elektronensystems beschrieben werden [139]. Aufgrund

der endlichen Ladungsträgerdichte ist diese Abschirmung jedoch nie perfekt und das Entpolarisationsfeld wird somit nur reduziert aber nicht vollständig vermieden. Für Elektroden aus SrRuO_3 wird neben der Polarisation der freien Elektronen auch eine ionische Polarisation diskutiert [140], wobei die Polarisation des ferroelektrischen Films in den Elektroden auf Null abklingt.

Dotierung Wie in Kap.1.4 dargestellt ist, wird die ferroelektrische Phase durch die Hybridisierung unbesetzter Titan d-Zustände stabilisiert. Aus diesem Grund wirkt sich schon eine geringe Besetzung dieser Zustände stark destabilisierend aus. Im Volumen kann die A-Platz Dotierung mit dreiwertigem La^{3+} zu einer Besetzung der d-Zustände führen [141, 142]. Dabei wird schon für $\text{La}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{TiO}_3$ eine deutliche Unterdrückung der ferroelektrischen Curie-Temperatur auf $T_C < 200\text{ K}$ beobachtet und der Peak, den die Permittivität beim Phasenübergang aufweist, wird deutlich breiter. Zusätzlich ist der spezifische Widerstand bei diesem Wert der Dotierung und bei tiefen Temperaturen mindestens vier Größenordnungen kleiner als für reines BTO. Die Widerstandsscharakteristik bleibt bis zu einer Lanthan-Konzentration von $x \approx 0,35$ isolierend; bei größeren Konzentrationen ist das Material ein kubisches Metall. Eine weitere Möglichkeit der Dotierung des BTO ergibt sich durch die Ladungsträgerverschiebung an Grenzflächen [143]. An LaTiO_3 - SrTiO_3 Übergittern wurde nachgewiesen, dass die Dotierung durch die Verschiebung der Ladungsträger auf einen Bereich von nur zwei Monolagen auf jeder Seite der Grenzfläche ausgedehnt ist [59]. Effektiv ist die Dotierung dabei auf $2/3$ des nominell zu erwartenden Wertes reduziert.

2.3 Manganat-Titanat-Grenzflächen

Entlang der $[001]$ -Richtung können die Lanthanmanganate als eine lagenweise Struktur angesehen werden, bei der positiv und negativ geladene atomare Lagen aufeinander folgen. Insgesamt ist der Kristall elektrisch neutral. Im einfachsten Fall⁴ (LMO) besteht das Kristallgitter aus einer Abfolge LaO - und MnO_2 -Lagen. Formal sind die $[\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}]^{1+}$ -Lagen positiv und die $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_2^{2-}]^{1-}$ -Lagen negativ geladen, das sind ± 1 Elementarladungen pro Einheitsfläche. BTO ist aus $[\text{Ba}^{2+}\text{O}^{2-}]^0$ und $[\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^{2-}]^0$ Lagen aufgebaut; alle Lagen sind

⁴Zugunsten der Übersichtlichkeit wird hier mit LaMnO_3 argumentiert. Eine Dotierung, wie im Fall von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, ändert nur die Ladung der Lagen von ± 1 zu $\pm(1-x)$.

neutral. An den (001)-Manganat-Titanat Grenzflächen kann aus diesem Grund zwischen zwei Grenzflächen-Typen unterschieden werden [144], wie in sie Abb.12 dargestellt sind. Trifft $[\text{MnO}_2]^{1-}$ auf $[\text{BaO}]^0$, entsteht eine n-Typ Grenzfläche (a). Trifft $[\text{LaO}]^{1+}$ auf $[\text{TiO}_2]^0$, entsteht eine p-Typ Grenzfläche (b). Unter der Annahme geringfügiger Interdiffusion kann noch ein dritter Grenzflächen-Typ entstehen (c), bei der eine Schicht einer gemischten Phase existiert. Die abrupte

a)	b)	c)
0	0	0
0	0	0
$[\text{TiO}_2]^0$	$[\text{BaO}]^0$	$[\text{TiO}_2]^0$
$[\text{BaO}]^0$	$[\text{TiO}_2]^0$	$[(\text{LaBa})\text{O}]^{+\frac{1}{2}}$
$[\text{Mn}^{3+}\text{O}_2^{2-}]^{1-}$	$[\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}]^{1+}$	$[(\text{MnTi})\text{O}_2]^{-\frac{1}{2}}$
$[\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}]^{1+}$	$[\text{Mn}^{3+}\text{O}_2^{2-}]^{1-}$	$[\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}]^{1+}$
—	+	—
+	—	+
—	+	—
+	—	+

Abbildung 12: Mögliche Grenzflächen zwischen LaMnO_3 und BaTiO_3 : (a) n-Typ- und (b) p-Typ-Grenzfläche sowie (c) Grenzfläche mit Interdiffusion.

Unterbrechung der Abfolge gegensätzlich geladener Ebenen an der Grenzfläche stellt eine sogenannte polare Diskontinuität dar. Das elektrostatische Potential entgegengesetzt geladener Ebenen in kleinem Abstand wächst linear zwischen den Lagen und ist außerhalb der Lagen konstant. Das Potential hat aber unterschiedliche Werte auf den beiden Seiten der Doppellage [145]. Aufgrund der polaren Diskontinuität kann diese Anordnung elektrostatisch nicht stabil sein, wenn eine gewisse Anzahl Lagen überschritten wird, da sich das elektrostatische Potential zu einem zu großen Wert addiert. Dieser als polare Katastrophe bezeichnete Umstand wird durch einen Ladungstransfer an der Grenzfläche vermieden, durch den eine Lage mit $\pm\frac{1}{2}$ Elementarladungen pro Einheitsfläche entsteht. Dies geschieht entweder durch Verschiebung von Elektronen, durch die Relaxation von Ionen oder durch eine Abweichung von der Stöchiometrie [146].

Elektronische Kompensation Die Verschiebung von Ladungsträgern führt zu einer Ladungsträgerverarmung, durch die unter anderem die magnetisch “toten” Lagen erklärt werden. Dabei stellt die Verarmung eine zusätzliche Dotierung in der Grenzflächenregion dar. Modellrechnungen, in denen die Ladungsträgerverarmung erzwungen wird, zeigen, dass dies zu einem antiferromagnetischen Zustand führen kann [147]. Wie im Abschnitt 2.1.1 dargestellt, ist ab einer Lochkonzentration von $x = 0,5$ der CE-AFM Zustand stabil. Dieser Phase kann aufgrund ihrer elektronischen Inkompressibilität [148] eine besonders große Stabilität an der Grenzfläche zugeschrieben werden. Die Untersuchungen zeigen somit, dass die als magnetisch tot bezeichnete Grenzflächenregion sehr wohl magnetisch ist, aufgrund des antiferromagnetischen Zustandes allerdings nicht zum magnetischen Moment der Probe beiträgt. Durch den ladungsgeordneten Zustand der CE-AFM Phase ist die metallische Leitfähigkeit und die Spinpolarisation in der Grenzflächenregion unterdrückt. Experimente an LaMnO_3 - SrMnO_3 -Übergittern und Modellrechnungen zeigen, dass der Ladungsträgertransfer in Manganaten auf eine Distanz von $d_{LT} \approx 1 - 2 \text{ nm}$ begrenzt ist [143, 149, 150].

Ionische Kompensation Die zusätzlich benötigte Ladung an der Grenzfläche kann auch durch die durch Verschiebung von Ionen zustande kommen. Diese sogenannte Rekonstruktion der Grenzfläche wird häufig an Oberflächen beobachtet. Desweiteren können Fehlstellen im Kristallgitter an der Grenzfläche, wie z.B. fehlende Sauerstoffionen, die benötigte Ladung bereitstellen [146].

3 Modellierung dielektrischer Eigenschaften inhomogener Materialien

In diesem Kapitel soll dargestellt werden, wie die dielektrischen Eigenschaften eines Materials mit Hilfe von Ersatzschaltbildern interpretiert werden können. Dabei wird die komplexe Permittivität als Materialeigenschaft eines Dielektrikums durch eine allgemein gültige Form der Admittanz dargestellt. Die Ersatzschaltungen bieten die Möglichkeit die Dissipation des Materials in geeigneter Weise zu berücksichtigen. Im Fall inhomogener Materialien bietet sich die Interpretation anhand des Maxwell-Wagner-Schaltbildes an. Abschließend sollen die Eigenschaften dieses Schaltkreises näher betrachtet werden.

Admittanz eines Kondensators

Ein idealisierter Kondensator besteht aus zwei metallischen Kondensatorplatten der Fläche A im Abstand d . Im Zwischenraum befindet sich wahlweise ein Dielektrikum der Permittivität ε' . Die Kapazität dieser Anordnung ist durch

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{d} = C_0 \varepsilon'$$

gegeben⁵ [151], wobei C_0 die geometrische oder Nullkapazität der Anordnung ist. An eine sinusförmige Spannung $U = U_0 e^{i\omega t}$ angeschlossen, wird der Kondensator mit einem Ladungsstrom

$$I_c = \frac{dU}{dt} = i\omega C_0 U = I e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})}$$

geladen. Aufgrund der endlichen Leitfähigkeit G des Dielektrikums fließt zusätzlich ein Verluststrom $I_l = GU$. Damit ergibt sich der gesamte Strom zu

$$I = I_c + I_l = (i\omega C_0 + G)U$$

und der Dissipationsfaktor kann als

$$\tan \delta = \frac{I_l}{I_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

⁵ Dies gilt unter Vernachlässigung von Randeffekten, die durch die nicht parallelen Feldlinien am Rand der Platten auftreten. Auch die Energie, die die Ladungsträger im Material der Platten besitzen, ist hierbei nicht berücksichtigt.

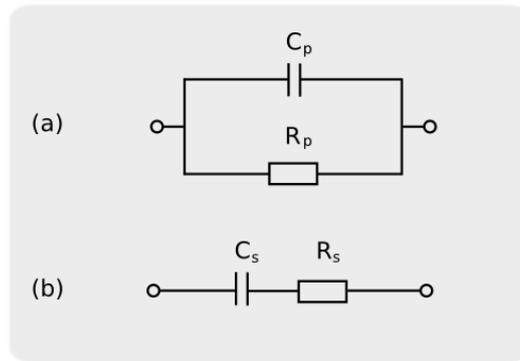


Abbildung 13: Einfache Ersatzschaltbilder zur Interpretation des dielektrischen Antwortverhaltens. Parallelschaltung (a) und Serienschaltung (b) fassen alle auftretenden Verluste in jeweils nur einem Widerstand zusammen.

geschrieben werden. Dabei ist die Dissipation nicht auf Ohmsche Prozesse beschränkt. Daher ist es sinnvoll eine komplexe Permittivität $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ einzuführen, womit die Admittanz des Kondensators als

$$Y = \frac{I}{U} = (\varepsilon'' + i\varepsilon')\omega C_0 \quad (1)$$

geschrieben werden kann.

3.1 Ersatzschaltbilder

Die allgemein gültige Form der Admittanz (1) kann anhand von Ersatzschaltbildern interpretiert werden. Dabei wird versucht, die Ergebnisse dielektrischer Messungen mit Hilfe von sogenannten konzentrierten Schaltungen (engl. lumped circuits) darzustellen. Die einfachsten Schaltungen, durch die das reale Antwortverhalten eines Dielektrikums abgebildet werden kann, sind in Abb.13 dargestellt. Die Schaltungen unterscheiden sich nur darin, ob die dissipativen Prozesse durch einen Widerstand parallel oder in Reihe mit dem Kondensator zusammengefasst abgebildet werden [151].

Parallelschaltung

Die Parallelschaltung aus Widerstand R_p und Kondensator C_p besitzt eine Admittanz

$$Y = \frac{1}{R_p} + i\omega C_p.$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, dass diese Schaltung sich wie ein Dielektrikum mit der Permittivität

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}$$

und dem Verlustfaktor

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega R_p C_p}$$

verhält.

Serienschaltung

Die Serienschaltung aus Widerstand R_s und Kondensator C_s besitzt eine Impedanz

$$Z = \frac{1}{Y} = R_s + \frac{1}{i\omega C_s}.$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, dass diese Schaltung sich wie ein Dielektrikum mit der Permittivität

$$\varepsilon' = \frac{C_s}{C_0[1 + (\omega R_s C_s)^2]}$$

und dem Verlustfaktor

$$\tan \delta = \omega R_s C_s$$

verhält.

Maxwell-Wagner-Schaltung

Der idealisierte Fall zweier Kondensatorplatten mit einem homogenen Dielektrikum im Zwischenraum ist in realen Systemen nicht realisierbar. An Grenzflächen treten im Allgemeinen Raumladungen auf, die eine Oberflächenpolarisation darstellen. Im Gegensatz zu der Polarisation, die durch gebundene Dipole hervorgerufen wird, liegen hier zusätzlich bewegliche Ladungsträger vor. In Abb.14(a) ist diese Situation als Maxwell-Wagner Kondensator dargestellt, in dem das Dielektrikum aus zwei Phasen besteht, die beliebig angeordnet sein können [151]. Die beiden Phasen unterscheiden sich durch ihre dielektrischen Konstanten $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2$, die spezifischen Widerstände ρ_1, ρ_2 und die Dicken d_1, d_2 .

Allgemein kann ein inhomogenes Dielektrikum, das aus zwei Materialien besteht, im Rahmen des Maxwell-Wagner (MW) Ersatzschaltbildes behandelt werden, wie es in Abb.14(b) dargestellt ist. Hier sind die Materialien durch zwei Parallelschaltkreise aus idealen Kondensatoren C_1, C_2 und Widerständen

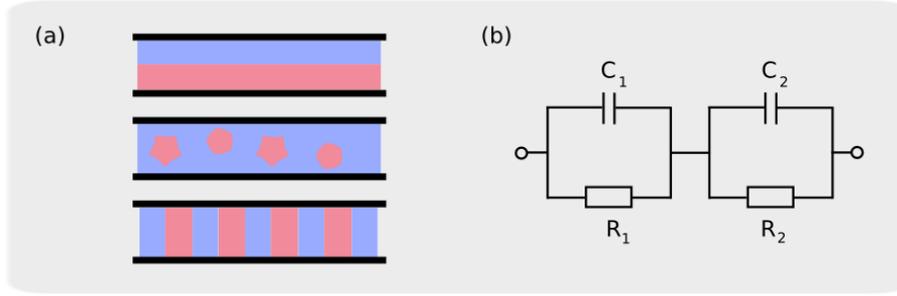


Abbildung 14: Das Antwortverhalten zweiphasiger Dielektrika jeglicher Art (a) kann mithilfe des Maxwell-Wagner-Ersatzschaltbildes (b) modelliert werden.

R_1, R_2 repräsentiert. Die Parallelschaltkreise bilden, in Serie geschaltet, den MW-Ersatzschaltkreis. Dabei gelten für die beiden Materialien $j = 1, 2$:

$$C_j = \frac{A}{d_j} \varepsilon'_j,$$

$$R_j = \frac{d_j \rho_j}{A},$$

bei einer Fläche A des Kondensators mit der geometrischen Kapazität $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d_1 + d_2}$. Die Admittanz der Reihenschaltung setzt sich dabei aus den Admittanzen der Parallelkreise Y_1, Y_2 nach

$$Y = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2}$$

zusammen, wobei

$$Y_j = \frac{1}{R_j} + i\omega C_j = \frac{1 + i\omega\tau_j}{R_j}$$

gilt. Die Zeitkonstante der Reihenschaltung kann durch die beiden Zeitkonstanten der Parallelkreise τ_1, τ_2 als

$$\tau = \frac{R_1 \tau_2 + R_2 \tau_1}{R_1 + R_2} = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} \quad (2)$$

ausgedrückt werden, wobei

$$\tau_j = R_j C_j$$

ist. Damit kann die Admittanz des MW-Schaltkreises als

$$Y = \frac{1}{R_1 + R_2} \frac{(1 + i\omega\tau_1)(1 + i\omega\tau_2)}{1 + i\omega\tau}$$

geschrieben werden, wobei $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz der anregenden elektromagnetischen Welle ist. Der Vergleich mit (1) zeigt, dass das zweilagige Dielektrikum sich wie ein homogenes Dielektrikum mit der relativen Permittivität

$$\varepsilon' = \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \omega^2 \tau_1 \tau_2}{C_0(R_1 + R_2)(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3)$$

und dem Verlustfaktor

$$\varepsilon'' = \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2 + \omega^2 \tau (\tau_1 + \tau_2)}{\omega C_0(R_1 + R_2)(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (4)$$

verhält. Es ist zu erkennen, dass sowohl ε' als auch ε'' von den Widerständen und Kapazitäten beider Materialien und der Frequenz der anregenden Welle abhängen.

3.2 Verhalten des Maxwell-Wagner-Schaltkreises

Da die Abhängigkeiten in den Gleichungen (3) und (4) stark nichtlinear sind, soll im Folgenden das Verhalten des MW-Schaltkreises für einige Parameterintervalle visualisiert werden. Dabei soll verdeutlicht werden, wie große Änderungen einzelner Parameter die dielektrischen Größen des MW-Schaltkreises ε' und $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ beeinflussen. Für alle Abbildungen gilt $C_0 = 1 \text{ nF}$ und $f = 1 \text{ kHz}$, soweit nicht anders angegeben. Es zeigt sich, dass ε' durch die Kapazität des Materials mit dem größeren Widerstand dominiert wird. Das Verhältnis $\frac{R_1}{R_2}$ spielt also eine entscheidende Rolle dabei, welcher Teil des inhomogenen Dielektrikums bei einer Messung zum Ergebniss beiträgt. In Abb.15 ist in einer Übersicht das dielektrische Verhalten des MW-Schaltkreises als Funktion dieses Widerstandsverhältnisses gezeigt. Für alle Graphen dieser Abbildung gilt $R_1 = 10^5 \Omega$. R_2 wurde in einem großen Bereich variiert, so dass $\frac{R_1}{R_2} \in [10^{-4}, 10^4]$. Der schwarze Graph zeigt die Situation, in der die Kapazitäten der beiden Materialien sehr unterschiedlich sind; $C_1 = 40 \text{ nF}$ und $C_2 = 20 \text{ pF}$. Für $R_1 \gg R_2$ wird ε' dann durch C_1 und für $R_1 \ll R_2$ durch C_2 dominiert. In einem Bereich $10^{-1} < \frac{R_1}{R_2} < 10^2$ ist ε' stark vom Verhältnis der Widerstände $\frac{R_1}{R_2}$ abhängig und der Wert von ε' ändert sich um mehr als drei Größenordnungen. In diesem Bereich sind also kolossale Änderungen der dielektrischen Konstante des MW-Schaltkreises zu erwarten, wenn sich das Widerstandsverhältnis von $\frac{R_1}{R_2} < 1$ zu $\frac{R_1}{R_2} > 1$ ändert. Der Wert von $\tan \delta$ ist in diesem Fall klein, wenn $R_1 \gg R_2$ oder $R_1 \ll R_2$, und groß im Übergangsbereich. Die blaue Graphen-

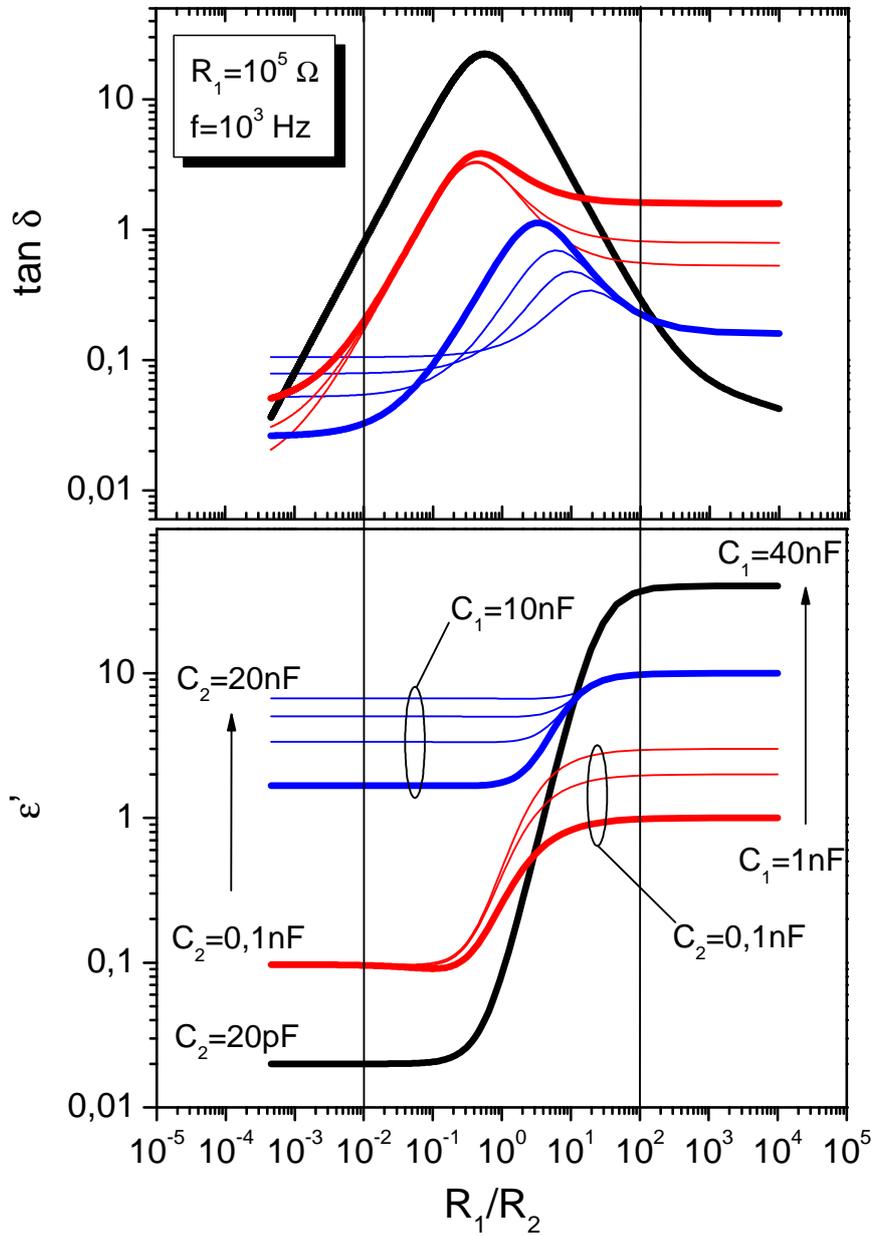


Abbildung 15: Dielektrisches Antwortverhalten des Maxwell-Wagner-Schaltkreises (siehe Abb.14) bei $f = 1 \text{ kHz}$ als Funktion des Widerstandsverhältnisses $\frac{R_1}{R_2}$.

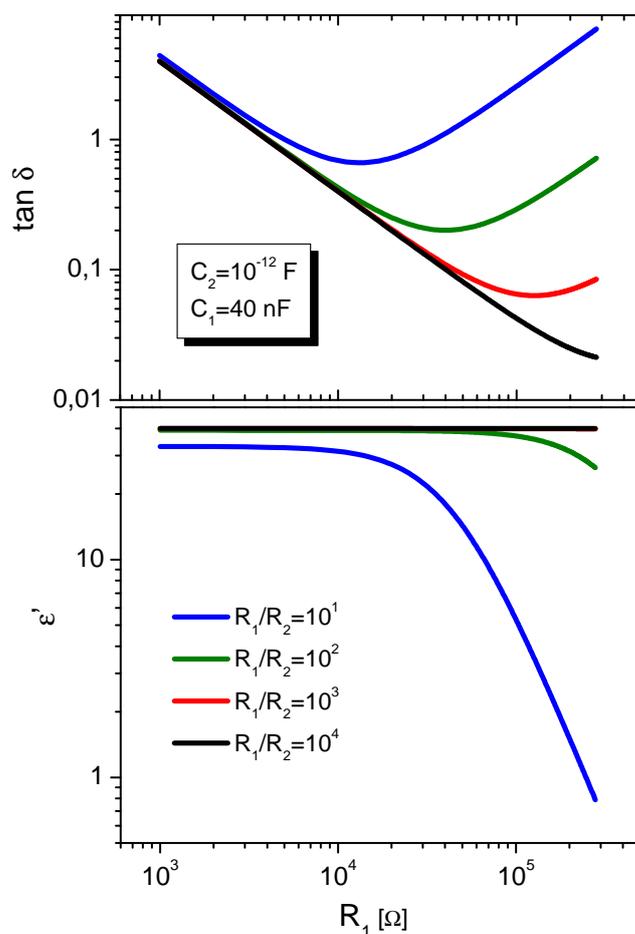


Abbildung 16: Abhängigkeit des dielektrischen Verhaltens des Maxwell-Wagner-Schaltkreises von R_1 .

schar soll verdeutlichen, dass eine Änderung in C_2 nicht in einer Messung von ϵ' zu detektieren ist, wenn $R_1 \gg R_2$. Entsprechend ist eine Änderung in C_1 nicht zu detektieren, wenn $R_1 \ll R_2$. Für ein sehr großes oder sehr kleines Widerstandsverhältnis ist also jeweils nur die Änderung der Kapazität zu detektieren, die zu dem größeren der beiden Widerstände parallel geschaltet ist.

Abb.16 zeigt, wie sich der Wert des Widerstandes R_1 auf das dielektrische Verhalten auswirkt. Dabei wird besonders $\tan \delta$ beeinflusst. Für ein sehr großes Verhältnis $\frac{R_1}{R_2} = 10^4$ zeigen die schwarzen Graphen, dass ϵ' nahezu unabhängig von R_1 ist, und $\tan \delta$ umso kleiner, je größer R_1 ist. Die roten, grünen und blauen Graphen zeigen, wie dieses Verhalten für kleinere Verhältnisse $\frac{R_1}{R_2}$ abweicht. Je kleiner $\frac{R_1}{R_2}$ ist, desto kleiner ist auch der Wert von R_1 , bei dem ϵ' stark reduziert ist und in $\tan \delta$ ein Minimum auftritt. Dieses Verhalten resultiert aus

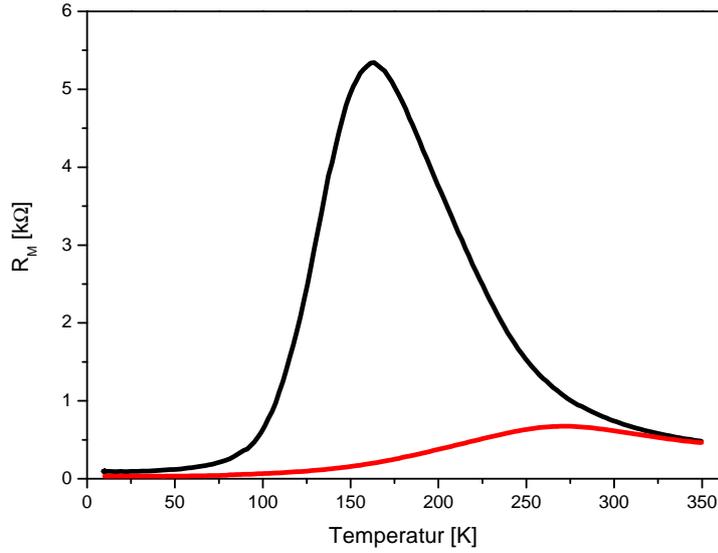


Abbildung 17: Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes dünner LCMO-Lagen eines LCMO-BTO-Übergitters, $R_M(T)$ (schwarz) und $R_M^{TT}(T)$ (rot), fließen in die Simulation des MW-Effektes als R_1 ein.

der Abhängigkeit der Zeitkonstante τ des MW-Schaltkreises vom Verhältnis $\frac{R_1}{R_2}$. Je kleiner $\frac{R_1}{R_2}$ ist, desto größer wird die Zeitkonstante, wenn $C_1 \gg C_2$ gilt. Dadurch verschiebt sich der Frequenzbereich, in dem C_2 dominant wird, zu kleinerer Frequenz, so dass schon für $f = 1$ kHz die starke Reduktion von ε' und das Minimum in $\tan \delta$ auftreten, wie an den blauen Graphen zu erkennen ist.

Der MW-Schaltkreis soll nun auf ein Materialpaar angewendet werden, bei dem eine der Komponenten einen CMR-Effekt zeigt. Dazu wurden Messdaten der Temperaturabhängigkeit $R_M(T)$ und der Feldabhängigkeit $R_M(H)$ dünner LCMO-Lagen eines LCMO-BTO Übergitters für die Werte von R_2 verwendet. $R_M(T)$ ist in Abb.17 für eine Messung im Nullfeld (schwarzer Graph) und in $\mu_0 H = 7$ T (roter Graph) gezeigt. Mit konstanten Werten $R_1 = 10^5 \Omega$, $C_1 = 10^{-8}$ F und $C_2 = 10^{-12}$ F wurde die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens des MW-Schaltkreises unter Zuhilfenahme dieser Messdaten simuliert. Abb.18 zeigt die Daten für $R_2 = n R_M$ mit $n = 1, 3, 10$. Es ist gut zu erkennen, dass im Bereich des MI-Übergangs bei $T_{MI} \approx 160$ K die effektive dielektrische Konstante ε' des zweikomponentigen Dielektrikums reduziert ist, und der Wert von $\tan \delta$ erhöht. Sowohl die Reduktion von ε' , als auch die Erhöhung von $\tan \delta$ bei T_{MI} ist dabei umso größer, je größer n ist.

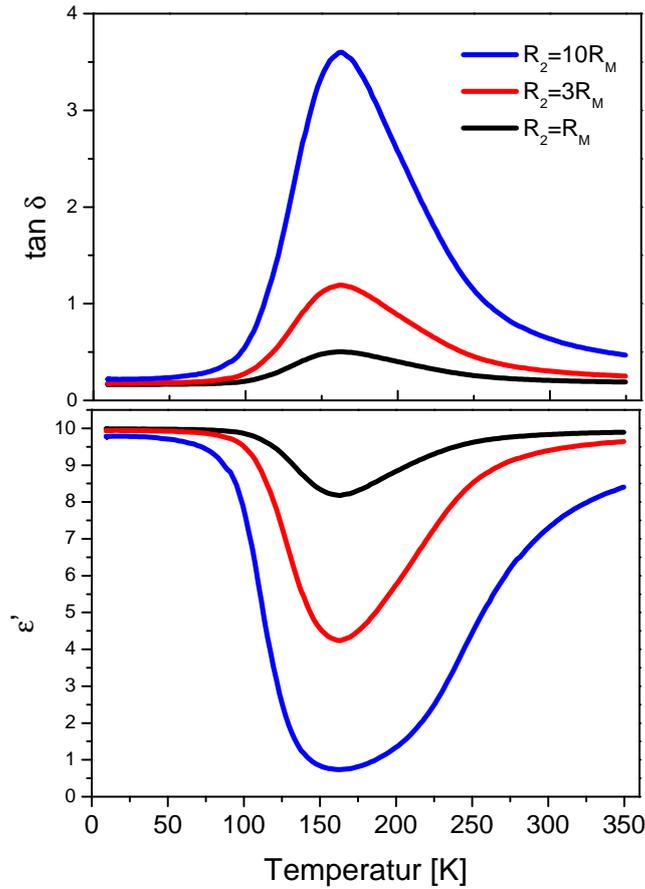


Abbildung 18: Simulierte Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens des MW-Schaltkreises für drei Gewichtungen der Eingangsgröße R_M .

In $\tan \delta$ ist darüber hinaus ein Einfluss im gesamten Temperaturbereich zu erkennen. Um den Einfluss eines Magnetfeldes zu verdeutlichen, wurde das dielektrische Verhalten auch für Messdaten $R_M^{7T}(T)$ simuliert, die bei einer äußeren Flussdichte $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ aufgenommen wurden. In Abb.19 ist der Einfluss des CMR-Effektes, also der kolossalen Reduktion des Widerstandes $R_2 = R_M$ bei T_{MI} durch das magnetische Feld, dargestellt. Auch hier wurden die Werte $R_1 = 10^5 \Omega$, $C_1 = 10^{-8} \text{ F}$ und $C_2 = 10^{-12} \text{ F}$ konstant gehalten. Die schwarzen Graphen sind wie in Abb.18 mit $R_2(T) = R_M(T)$ generiert worden; die roten Graphen unter Verwendung von $R_2(T) = R_M^{7T}(T)$. Der CMR-Effekt führt zu einer relativ großen Änderung des dielektrischen Verhaltens. Die Reduktion der effektiven dielektrische Konstante ϵ' bei T_{MI} , wie sie im schwarzen Graphen zu erkennen ist, wird durch das Feld weitgehend unterdrückt. Dieser magnetokapazitive Effekt wird allein durch den CMR-Effekt hervorgerufen. In

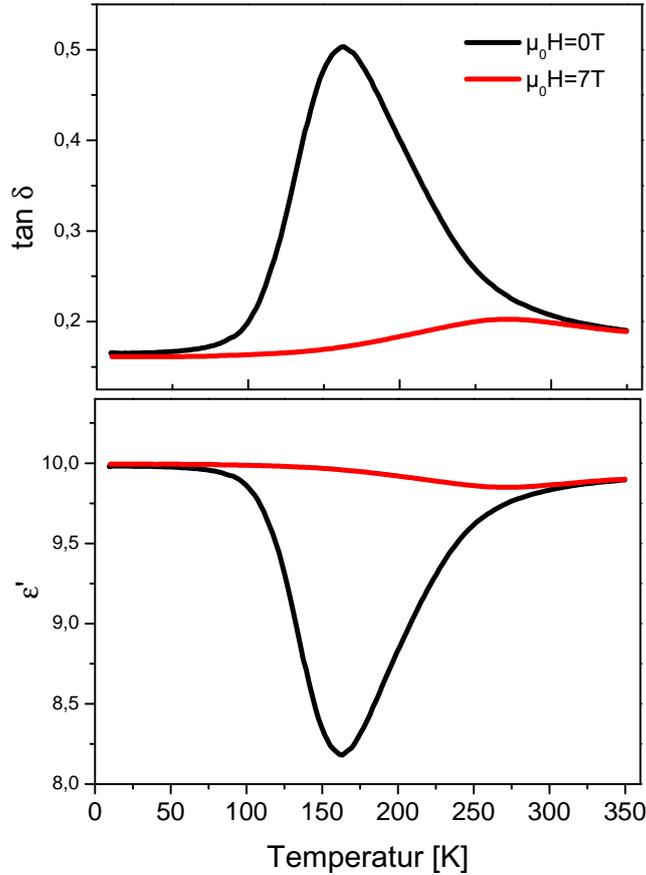


Abbildung 19: Simulation der Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens des MW-Schaltkreises mit $R_2(T) = R_M(T)$ für $\mu_0 H = 0\text{ T}, 7\text{ T}$.

$\tan \delta$ spiegelt sich im Wesentlichen der Verlauf von $R_M(T)$ bzw. $R_M^{TT}(T)$ wider.

In Abb.20 ist die Magnetkapazität als Funktion des Magnetfeldes dargestellt, wie sie unter Zuhilfenahme der Messdaten $R_M(H)$ simuliert wurde. Wie bei den temperaturabhängigen Daten ist hier für $R_2 = n R_M$ mit $n = 1, 3, 10$ das dielektrische Verhalten des MW-Schaltkreises gezeigt. Je größer n ist, umso kleiner ist das Verhältnis $\frac{R_1}{R_2}$ und desto größer ist die Magnetkapazität. Für $R_2 = R_M$ zeigen die schwarzen Graphen nur eine geringe Reduktion von ε' und einen kleinen Anstieg von $\tan \delta$ um $\mu_0 H = 0$. Die blauen Graphen zeigen, dass der Effekt für $R_2 = 10 R_M$ wesentlich größer ist. Hier reicht die maximale Flussdichte des äußeren Feldes $\mu_0 H = 7\text{ T}$ nicht aus um $\varepsilon' = 10$ zu erreichen.

Der Einfluss des Parameters C_2 ist in der Abb.21 dargestellt. Das Verhalten ist hier besonders bei relativ kleinen Flussdichten $\mu_0 H < 3\text{ T}$ beeinflusst. Je größer C_2 ist, desto weniger stark ist ε' unterdrückt und desto kleiner fällt der

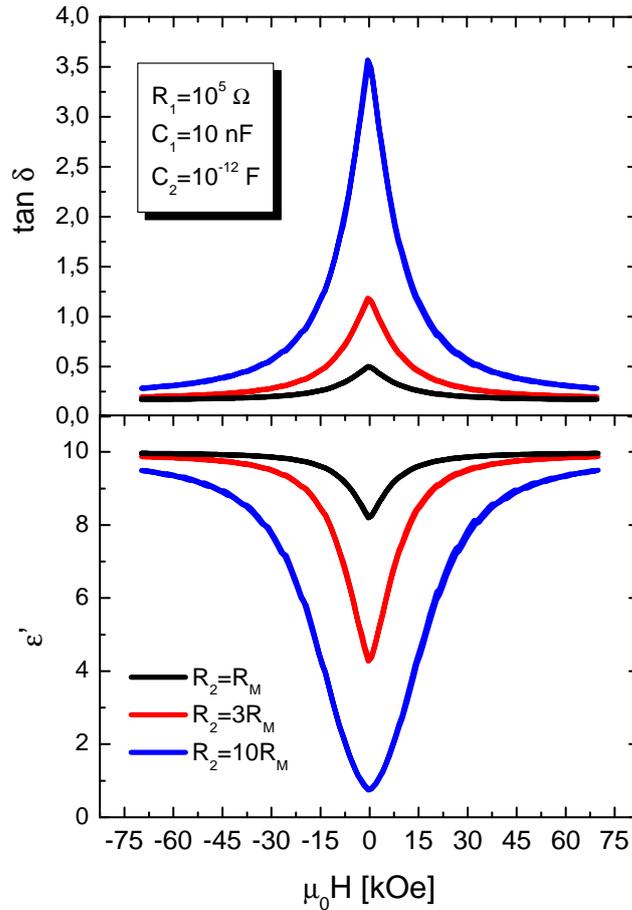


Abbildung 20: Simulierte Magnetfeldabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens des MW-Schaltkreises bei unterschiedlicher Gewichtung der Eingangsgröße $R_M(H)$.

Anstieg in $\tan \delta$ bei $\mu_0 H = 0$ aus. Die Feldabhängigkeit von $\tan \delta$ ist sogar soweit geändert, dass bei $\mu_0 H = 0$ ein lokales Minimum auftritt. Der Wert von $\tan \delta$ ist hier umso kleiner, je größer C_2 ist. Auch dieses Verhalten kann auf die Relaxationszeit τ zurückgeführt werden. Für große Werte von C_2 ist bei kleiner Flussdichte die Relaxationszeit so groß, dass bei $f = 1 \text{ kHz}$ das dielektrische Verhalten durch C_2 dominiert wird.

Die Frequenz der magnetoelektrischen Welle, mit der die Admittanz gemessen wird, hat ebenfalls maßgeblichen Einfluss auf ϵ' und $\tan \delta$. Dabei ist die Frequenzabhängigkeit am besten unter Berücksichtigung der Zeitkonstante τ des MW-Schaltkreises zu diskutieren. Immer wenn $f = \frac{1}{\tau}$ gilt, ist ein Übergang von einem durch C_1 dominiertes, in ein durch C_2 dominiertes Verhalten zu erwarten. Im Folgenden soll der Einfluss von C_2 und R_2 anhand weiterer

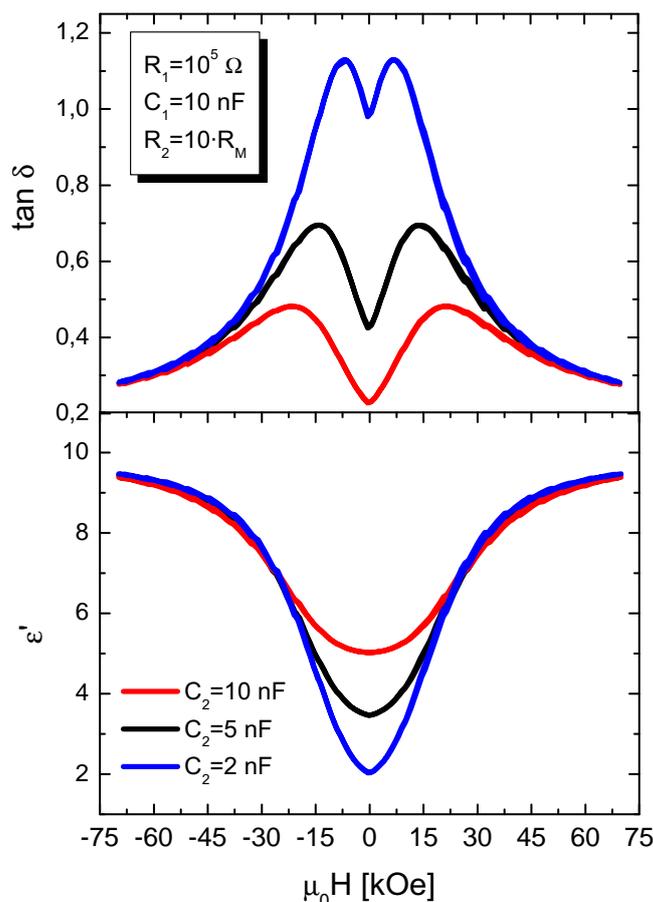


Abbildung 21: Simulierte Magnetfeldabhängigkeit des dielektrisches Verhaltens des MW-Schaltkreises für unterschiedliche Größen der Kapazität C_2 .

Simulationen des dielektrischen Verhaltens des MW-Schaltbildes als Funktion der Frequenz $f = 2\pi\omega$ dargestellt werden. Abb.22 zeigt den Einfluss von C_2 auf das Frequenzverhalten des MW-Schaltkreises. Die Werte für $R_1 = 10^5 \Omega$, $C_1 = 10^{-8} \text{ F}$ und $R_2 = 10^3 \Omega$ wurden dabei konstant gehalten. Die blauen Graphen zeigen das Verhalten von ε' und $\tan \delta$ als Funktion der Frequenz für $C_2 \ll C_1$. Bis zu einer Frequenz $f = 10^3 \text{ Hz}$ ist ε' konstant und wird durch C_1 dominiert. Im gleichen Frequenzbereich fällt $\tan \delta$ stark ab und erreicht bei $f \approx 10^3 \text{ Hz}$ ein Minimum. Für größere Frequenzen fällt ε' stark ab und $\tan \delta$ steigt bis zu einem Maximum bei $f \approx 10^6 \text{ Hz}$ wieder an. Größere Werte für C_2 vergrößern die Zeitkonstante τ und verschieben somit den Übergangsbereich zu kleineren Frequenzen, wie an den roten ($C_2 = 10^{-10} \text{ F}$) und schwarzen ($C_2 = C_1 = 10^{-8} \text{ F}$) Graphen zu erkennen ist. ε' wird bei großen Frequenzen

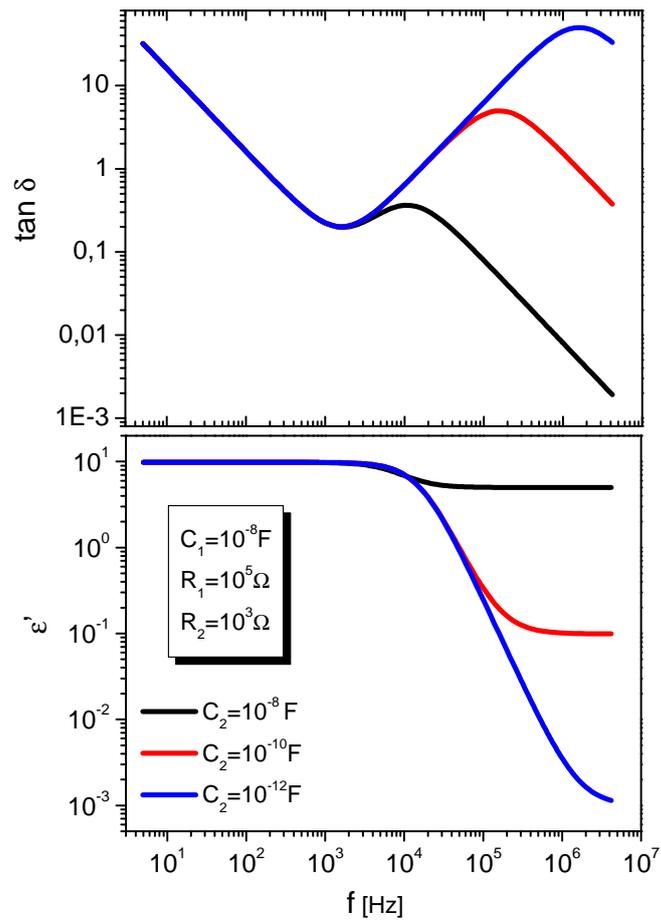


Abbildung 22: Dielektrisches Antwortverhalten des MW-Schaltkreises als Funktion der Frequenz für unterschiedliche Werte der Kapazität C_2 .

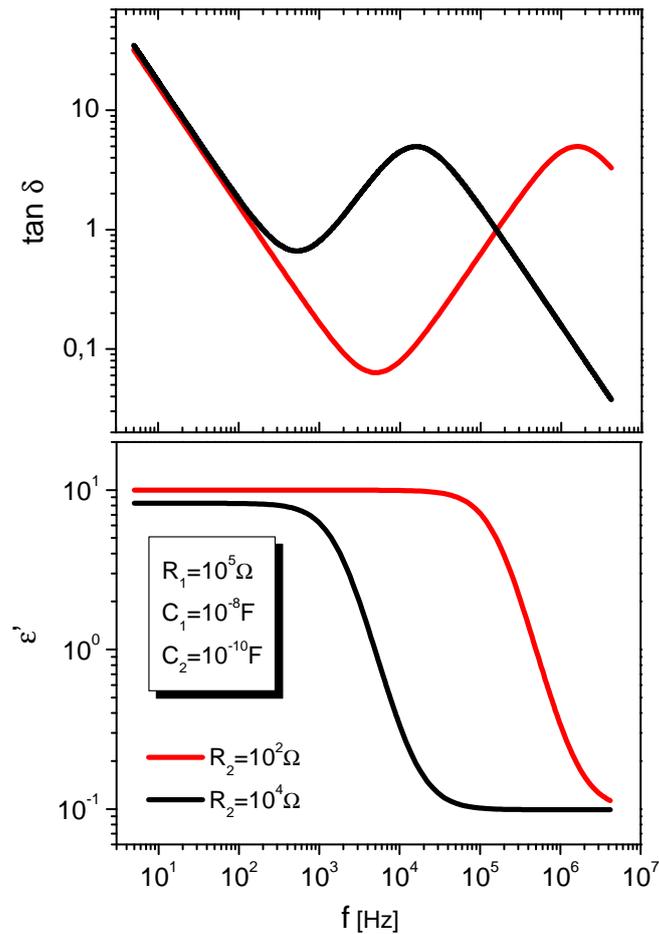


Abbildung 23: Dielektrisches Antwortverhalten des MW-Schaltkreises als Funktion der Frequenz für zwei Werte des Widerstandes R_2 , wie sie durch den CMR-Effekt auftreten können.

durch C_2 dominiert.

Auch das Frequenzverhalten kann in Zusammenhang mit dem CMR-Effekt simuliert werden. Dabei ist die Idee, dass eine kolossale Änderung von R_2 (CMR-Effekt) einen großen Einfluss auf die Zeitkonstante τ hat. Abb.23 zeigt diesen Einfluss von R_2 auf das Frequenzverhalten. Die schwarzen Graphen zeigen das dielektrische Verhalten für $R_2 = 10^4 \Omega$, und die roten Graphen für $R_2 = 10^2 \Omega$. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein kleiner Wert von R_2 eine kleinere Zeitkonstante zur Folge hat. Damit liegt der Übergangsbereich, in dem sich ϵ' stark ändert und $\tan \delta$ das Relaxationsmaximum aufweist, bei größeren Frequenzen.

4 Probenpräparation und Experimentelle Methoden

4.1 Metallorganische Aerosoldeposition

Die metallorganische Aerosoldeposition ermöglicht die Abscheidung dünner Metalloxid-Schichten. Dabei wird ein Aerosol mithilfe einer Lavaldüse erzeugt und auf ein geheiztes Substrat gesprüht. Das Aerosol besteht aus Luft und einer Lösung, in der die abzuscheidenden Metallionen in Form von metallorganischen Komplexen enthalten sind. In Abb.24 ist die Depositionsanlage für die metallorganische Aerosoldeposition schematisch dargestellt.

Herstellung der metallorganischen Lösung

Die metallorganische Lösung besteht aus dem Lösungsmittel Dimethylformamid und je nach abzuscheidendem Metalloxid einer Mischung folgender Präkursoren:

- La(III) acetylacetonat hydrat, $\text{La}(\text{acac})_3$
- Calcium acetylacetonat hydrat, $\text{Ca}(\text{acac})_2$
- Strontium acetylacetonat hydrat, $\text{Sr}(\text{acac})_2$
- Mangan(II) acetylacetonat, $\text{Mn}(\text{acac})_2$
- Aluminium acetylacetonat , $\text{Al}(\text{acac})_3$
- Barium bis(tetramethyl heptandionat) hydrat, $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$
- Titan diisopropoxid bis(tetramethyl heptandionat), $\text{Ti}(\text{TMHD})_2$

Die Molarität der erzeugten Lösungen wurde je nach Material im Bereich $c_P = 0,01 - 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eingestellt. Dazu wurden die benötigten Stoffmengen $m_S = \kappa_P c_P M_P V_L$ der Präkursoren P bezüglich ihrer Molmasse M_P und eines Präkursor-spezifischen Parameters κ_P abgemessen und in einem entsprechenden Volumen V_L des Lösungsmittels aufgelöst. Die Lösung wurde in einem Quarzglasbehältnis bei einer Temperatur $T = 30^\circ\text{C}$ hergestellt. Der Prozess wurde dabei durch Einkoppeln von Ultraschall unterstützt. Die Parameter κ_P

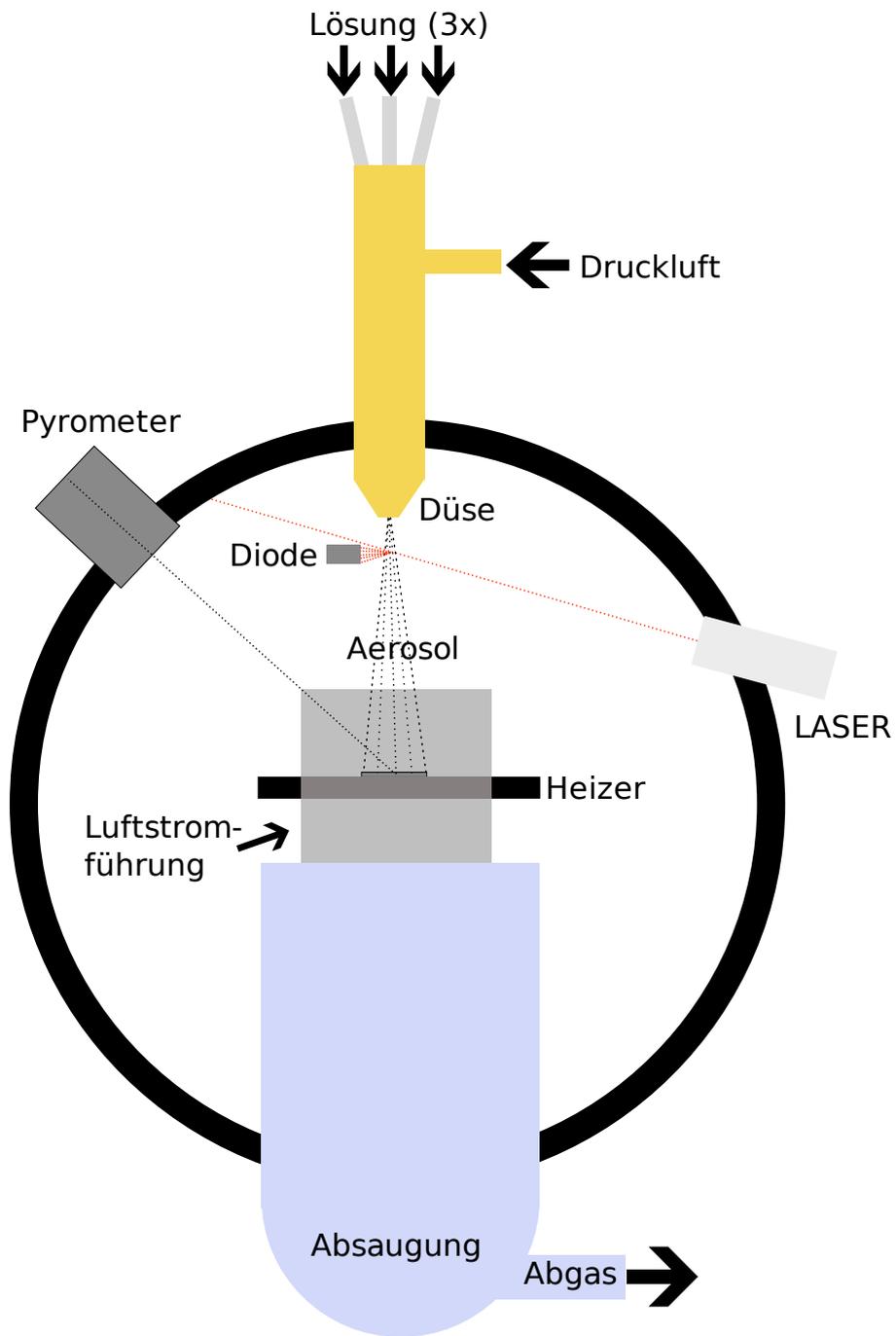


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Preparationsanlage für die metallorganische Aerosoldeposition.

stellen dabei ein stöchiometrisches Wachstum des gewünschten Materials sicher und gleichen prozessbedingte Abweichungen von idealen Bedingungen des Materialübertrags aus. Ein stöchiometrisches Wachstum von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ wurde dabei sukzessive durch Deposition von Eichproben und iterativer Optimierung folgender Kriterien sichergestellt:

- Ein epitaktisches Wachstum wurde auf der Grundlage von Röntgendiffraktogrammen festgestellt, die keine Reflexe fremder Orientierungen des LCMO oder Reflexe von Fremdphasen enthalten.
- Aufgrund der gemessenen Gitterkonstante in [001]-Richtung wurde den Proben nach dem in Abb.25 gezeigten Graphen eine spezifische Zusammensetzung x zugeschrieben.
- Für $x = \frac{1}{3}$ wurde die Phasenübergangstemperatur T_{MI} maximiert und dabei sichergestellt, dass der Koeffizient $TCR = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ so groß wie möglich ist.
- Die Oberflächenrauheit der Proben, anhand von Topographieabbildungen eines Rastertunnelmikroskops bestimmt, wurde minimiert und ein lagenweises Wachstum der Proben sichergestellt.

Das Wachstum von BaTiO_3 wurde auf gleiche Weise anhand folgender Kriterien optimiert:

- Ein epitaktisches Wachstum wurde wie bei LCMO durch Röntgendiffraktogramme sichergestellt.
- Eine Gitterkonstante in [001]-Richtung $c_{BTO} = 4,01 \text{ \AA}$ wurde angestrebt.
- Die Oberflächenrauigkeit der Proben, anhand von Topographieabbildungen eines Rasterkraftmikroskops bestimmt, wurde minimiert.

Erzeugung des Aerosols

Das Aerosol wurde mithilfe einer Zerstäuberdüse erzeugt, die nach dem Lavalprinzip arbeitet. Abb.26 zeigt eine Skizze der verwendeten Düse. Die unter einem Druck $p \approx 4 \text{ atm}$ zugeführte Pressluft erreicht in der Lavaldüse Überschallgeschwindigkeit und tritt durch einen Ringspalt aus. Die dem Strom zugeführte Lösung wird nach dem Prinzip einer Strahlpumpe angesaugt und

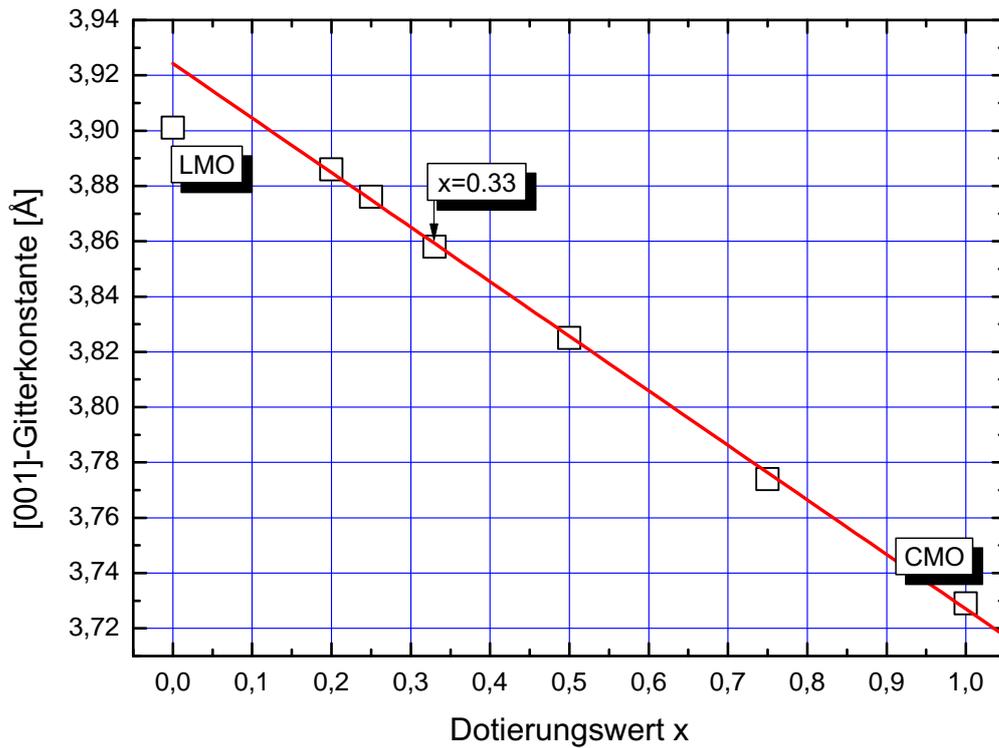


Abbildung 25: Pseudokubische [001]-Gitterkonstante von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten, die auf MgO-Substraten abgeschieden wurden, als Funktion der Dotierung x .

durch Abrisswirbel, die sich beim Austritt der Luft aus der Düse bilden, in kleine Tropfen zerrissen. Das so erzeugte Aerosol wird vom Luftstrom, der einen kegelförmigen Strahl bildet, weitergetragen. Das Substrat, auf dem das abzuscheidende Material aufwachsen soll, wird in diesen Kegel eingebracht, so dass das Aerosol das Substrat umströmt.

Temperaturkontrolle

Bis zu zwei Substrate sind auf einem stabförmigen *SiC*-Heizer, der eine plan geschliffene Oberfläche aufweist, mithilfe einer Edelstahlklammer festgeklemmt. Eine elektrische Leistung $P \approx 1 \text{ kW}$, die benötigt wird um das Substrat bis zu einer Depositionstemperatur $T_{dep} \approx 1000 \text{ °C}$ aufzuheizen, wurde von einem Leistungsnetzteil bereitgestellt. Die Temperatur des Substrates wurde dabei mit einem Pyrometer kontrolliert.

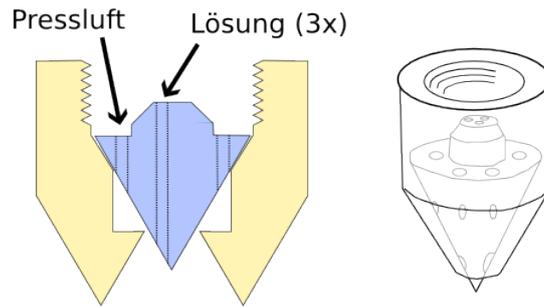


Abbildung 26: Skizze der verwendeten Lavaldüse mit den Kanälen für das Lösungsmittel.

Schichtwachstum

Indem das Aerosol mit dem Luftstrom auf das heiße Substrat gesprüht wird, erfahren die Tropfen einen raschen Temperaturanstieg. An der Oberfläche des Substrates vollzieht sich eine Pyrolysereaktion, bei der die Metallionen mit dem Sauerstoff zusammen die Metalloxidschicht bilden. Das Verfahren ist somit eine chemische Gasphasenabscheidung. Alle weiteren Bestandteile der Lösung verbrennen dabei zu CO_2 , H_2O und NO_x und werden mit dem Luftstrom an ein Abgassystem weitergeleitet. Es besteht die Möglichkeit bis zu drei unterschiedliche Materialien gleichzeitig oder in einer wohl definierten zeitlichen Abfolge abzuscheiden. Dazu verfügt die Düse über drei separate Zuführungen für metallorganische Lösungen. Die Schichtdicken d der abzuschcheidenden Materialien wurden über die Volumina der dem Prozess zugeführten Lösungen kontrolliert. Dabei wurde für jedes Material im Voraus eine Eichung vorgenommen, durch die unter konstanten Wachstumsbedingungen eine Genauigkeit $\Delta d = \pm 1$ Monolagen erreicht wird.

4.2 Analyse der Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Proben wurde mithilfe der Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie anhand von Θ - 2Θ -Spektren und mit Methoden der Elektronenmikroskopie untersucht. Die Röntgenspektren dienen dabei vorwiegend der Analyse der Übergitterstruktur. Aus der Position θ_n benachbarter Übergitterreflexe kann nach

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_n - \sin \theta_{n-1})}$$

die Übergitterperiode Λ berechnet werden, wobei $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ die Wellenlänge der charakteristischen $\text{Cu-}k_\alpha$ Röntgenstrahlung ist [152]. Für die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) wurden von ausgewählten Proben dünne Lamellen für Draufsicht- (engl. plan view) und Querschnitt- (engl. cross-section) Untersuchungen prepariert. An diesen Lamellen wurden Realraum- und k-Raum-Abbildungen realisiert. Realraumaufnahmen wurden dabei mit den Methoden der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HRTEM) sowie der Raster-TEM (STEM) gemacht und dabei wahlweise auch die spektroskopischen Methoden energiegefiltertes TEM (EFTEM) und Elektronenenergie Verlustspektroskopie (EELS) eingesetzt. Zusätzlich wurde auf die HRTEM-Aufnahmen eine geometrische Phasenanalyse (GPA) angewendet [153]. Die k-Raum-Abbildungen wurden mit der Methode der Elektronenbeugung (ED) gemacht. Alle hier aufgeführten Methoden der Transmissions-Elektronenmikroskopie sind in [154] ausführlich dargestellt.

4.3 Magnetometrie

Die magnetischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit einem SQUID-Magnetometer gemessen. Dabei wird die Probe, die an einem Probenstab befestigt ist, durch ein Gradiometer-Spulensystem bewegt, so dass eine Spannung induziert wird. Diese Induktionsspannung treibt ein weiteres Spulensystem an, dessen magnetischer Fluß dann von dem eigentlichen SQUID (engl. Akronym für superconducting quantum interference device) detektiert wird [155]. Der Vorteil liegt dabei in der optimalen Abschirmung des SQUID vor äußeren Störfeldern. Als Interferenzmethode ist das SQUID-Magnetometer in der Lage magnetische Momente mit einer Auflösung von $\Delta m = 10^{-8} \text{ emu}$ zu detektieren. Des Weiteren sorgt das Gradiometer-Spulensystem dafür, dass die Eichung des Magnetometers für beliebige Probengeometrien bis zu einer maximalen Probengröße gültig ist. Durch einen supraleitenden Magneten können bei dem verwendeten Quantum Design MPMS die Messungen in magnetischen Feldern bis zu $\mu_0 H = \pm 5 \text{ T}$ durchgeführt werden. Es sind sowohl Messungen der magnetischen Hysterese $m(H)$ bei konstanter Temperatur als auch Messungen der Temperaturabhängigkeit ($T = 1,8 - 400 \text{ K}$) des magnetischen Momentes $m(T)$ bei konstantem Feld möglich [156]. Mit Kenntnis des Probenvolumens V kann aus dem gemessenen magnetischen Moment m die Volumenmagnetisierung $M = \frac{m}{V}$ bestimmt

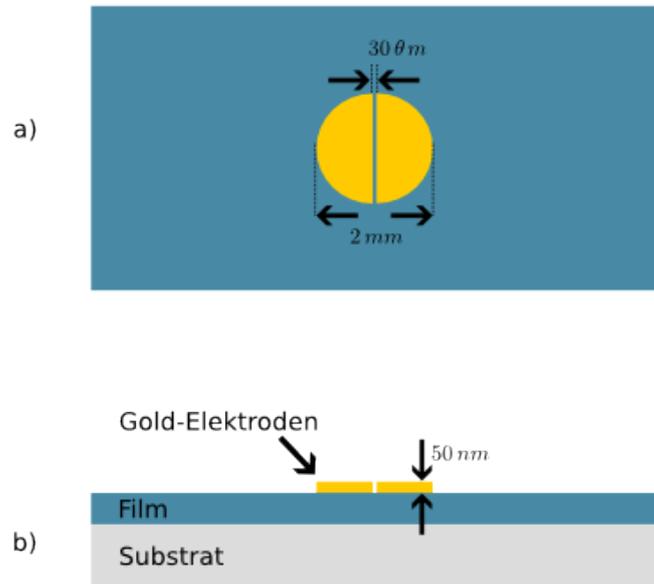


Abbildung 27: Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) der koplanaren Kondensatorstruktur, wie sie für die Messung der Kapazität verwendet wurde.

werden. Die Curietemperaturen wurden anhand des Minimums der Funktion $T_{TCM} = \frac{1}{M} \frac{dM}{dT}$ bestimmt.

4.4 Dielektrische Messungen

Koplanare Kondensatorstruktur

Die in dieser Arbeit dargestellten dielektrischen Messungen wurden mit einer koplanaren Kondensatorstruktur realisiert, wie sie in Abb.27 skizziert ist. Dazu wurden zwei Elektroden aus Gold auf der Oberfläche der dünnen Filme durch eine Maske mittels thermischen Verdampfens abgeschieden. Der Prozess wurde ex situ in einer HV-Kammer bei einem Restgasdruck $p < 10^{-6}$ mbar ausgeführt.

Messbrücke

Die Kapazität und der dielektrische Verlust wurde mit einer Andeen-Hagerling AH2500A Kapazitätsmessbrücke gemessen. Dabei wurde die Probe in die Brückenschaltung, wie sie in Abb.28 skizziert ist, eingebracht. Die Messbrücke

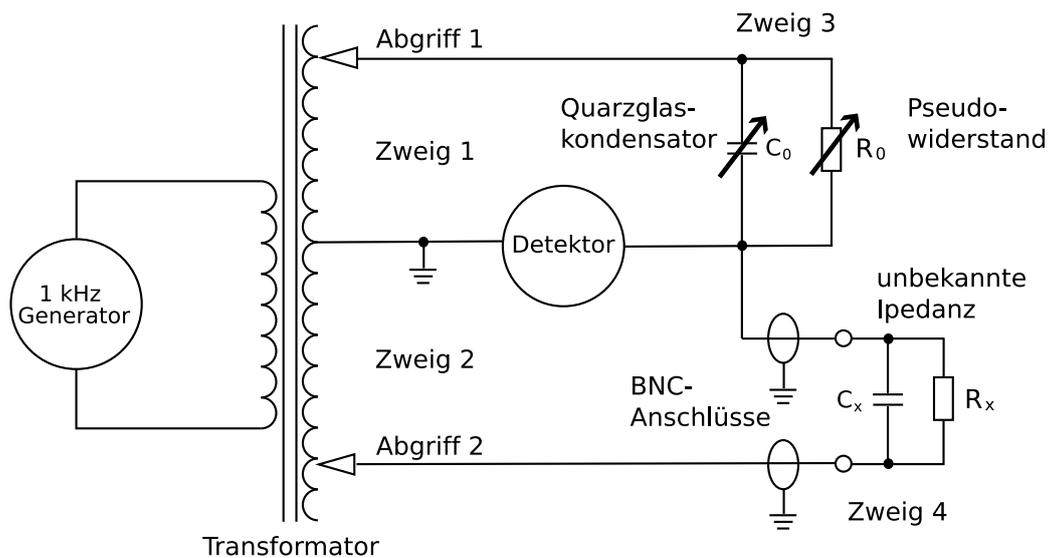


Abbildung 28: Vereinfachte Brückenschaltung zur Messung der Kapazität.

wird nacheinander für die Messung des kapazitiven (in Phase) und dissipativen (90° Phasenverschoben) Anteil der unbekanntes Impedanz balanciert und gibt die Vergleichswerte als Kapazität und Verlust zurück [157]. Die Messung geschieht immer mit einer festen Frequenz der Anregung von $f_{Mess} = 1 \text{ kHz}$. Die Amplitude der Anregung wurde, soweit nicht anders angegeben, auf $U_{Mess} = 1 \text{ mV}$ begrenzt.

Probenträgerstab und Kryostat

Für die Messungen wurden die Proben in einen Elektromagneten eingebracht, der sich in einem Kryostaten befindet. Dadurch konnte die Temperatur der Probe im Bereich $T = 10 - 400 \text{ K}$ und die Flussdichte des äußeren magnetischen Feldes im Bereich $\mu_0 H = \pm 7 \text{ T}$ variiert werden. Temperaturabhängige Messungen wurden realisiert, indem ein Temperaturintervall kontinuierlich mit einer Rate ΔT durchlaufen wurde, was im Folgenden als Temperatursweep bezeichnet wird. Magnetfeldabhängige Messungen wurden realisiert, indem die Flussdichte des äußeren Feldes entweder kontinuierlich mit einer Rate ΔH geändert wurde, was im Folgenden als Feldsweep bezeichnet wird, oder indem vor jedem Punkt der Messung die Flussdichte des äußeren Magnetfeldes stabilisiert wurde.

Für alle dielektrischen Messungen wurde die entsprechende Probe mit dop-

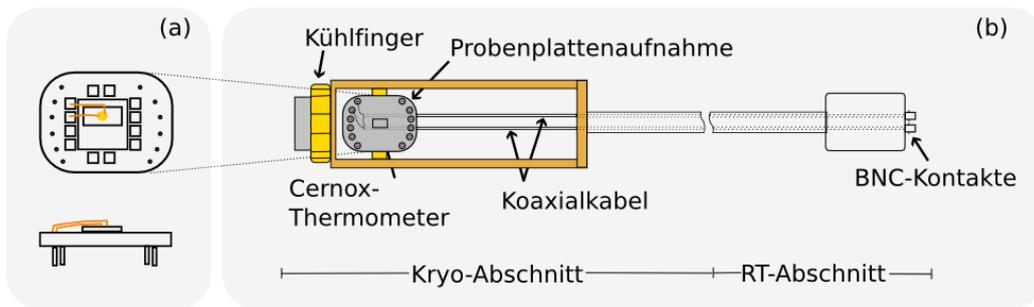


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Probenträgerplatte (a) und des Probenstabes (b), die zur Messung der dielektrischen Eigenschaften verwendet wurden.

pelseitigem Klebeband auf einer Probenträgerplatte befestigt, die wiederum in den Probenträgerstab eingesetzt wurde, wie er in Abb.29(b) dargestellt ist. Der elektrische Kontakt zwischen den Elektroden der koplanaren Kondensatorstruktur und den entlang des Probenstabes geführten Koaxialkabeln wurde dabei mit zwei kurzen Kupferdrähten realisiert. Die Probenträgerplatte mit der Anordnung der Kabel ist in Abb.29(a) skizziert. Der Probenstab wurde zur Messung in den Kryostaten eingeführt, und die Messbrücke weiterhin über Koaxialkabel verbunden.

Magnetokapazität

Die Änderung der Permittivität eines Materials durch ein magnetisches Feld wird als Magnetokapazität bezeichnet. Das dielektrische Antwortverhalten des Materials kann, zumindest für kleine Frequenzen $f \lesssim 10^7$ Hz, mithilfe einer Kondensatorstruktur gemessen werden, wenn dabei das zu untersuchende Material als Dielektrikum fungiert. Das magnetoelektrische Wechselfeld kann somit die Probe durchdringen, und das Antwortverhalten auf diese Anregung kann mithilfe der relativen komplexen Permittivität $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ dargestellt werden. Die Permittivität hat einen kapazitiven (ε') und einen dissipativen (ε'') Anteil, womit die Magnetokapazität als

$$MC = \frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%$$

und der Magnetoverlust als

$$ML = \frac{\tan \delta(H) - \tan \delta(0)}{\tan \delta(0)} \cdot 100\%$$

definiert werden kann, wobei $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ den Dissipationsfaktor darstellt.

4.5 Transportmessungen

Der elektrische Transport wurde mit Hilfe der Vier-Punkt-Methode gemessen. Dabei wird über zwei möglichst weit voneinander entfernte Kontakte ein konstanter Strom I durch die Probe getrieben. An zwei weiteren dazwischen liegenden Kontakten wird der Spannungsabfall $U = RI$ gemessen, der durch den endlichen Widerstand der Probe verursacht wird. Im AC-Modus wurde der Probe dabei ein Strom $I(t) = \hat{I} \cos(\omega t)$ aufgeprägt und der temporäre Verlauf der Spannung $U(t)$ gemessen. Dieses Signal enthält neben der harmonischen Spannung $U(t) = RI(t) = R\hat{I} \cos(\omega t)$ auch Spannungen der höheren Harmonischen $U_{n\omega} \propto \cos(n\omega t)$. Diese Anteile können dem Amplitudenspektrum der Fouriertransformation $F(U(t))$ entnommen und als Koeffizienten $K_{n\omega} = \frac{U_{n\omega}}{U_\omega}$ dargestellt werden.

Generierung hoher Harmonischer

Eine Abhängigkeit des Widerstands vom aufgeprägten Strom, $R(I)$, kann zu einer nichtlinearen $U(I)$ -Kennlinie führen, die der Generierung hoher Harmonischer zu Grunde liegt. Dabei kann $R(I)$ durch die Reihe

$$R(I) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R_0^{(n)}}{n!} I^n$$

dargestellt werden, wobei $R_0^{(n)} = \left. \frac{d^n R}{dI^n} \right|_{R(0)}$ die n-te Ableitung von $R(I)$ nach I an der Stelle Null ist. Da der Widerstand nicht negativ sein sollte, sind alle ungeraden Potenzen von I unphysikalisch und es sollte $R_0^{(n)} = 0$ gelten, wenn n ungerade ist. Die an der Probe abfallende Spannung kann mit diesem Ansatz

als

$$\begin{aligned}
U(t) = R(I)I(t) &= I \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R_0^{(n)}}{n!} I^n \\
&= R_0 I + \frac{1}{2} R_0'' I^3 + \dots \\
&= R_0 \hat{I} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} R_0'' \hat{I}^3 \cos^3(\omega t) + \dots \\
&= R_0 \hat{I} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} R_0'' \hat{I}^3 \left\{ \frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t) \right\} + \dots
\end{aligned}$$

dargestellt werden. Der Spannungsabfall in der dritten Harmonischen kann somit als

$$U_{3\omega}(t) = \left[\frac{1}{8} R_0'' \hat{I}^3 + \sum_{n=5}^{\infty} \binom{n}{\frac{n-3}{2}} \frac{R_0^{(n-1)} \hat{I}^n}{(n-1)!} \right] \cos(3\omega t)$$

geschrieben werden.

Es gibt einige Beispiele, in denen $U_{3\omega}$ beobachtet wurde. Wenn der Widerstand eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt, wie es z.B. beim Übergang in den supraleitenden Zustand oder bei einem Metall-Isolator-Übergang der Fall ist, entsteht eine Nichtlinearität durch die in die Probe eingebrachte elektrische Leistung. Die Probe wird aufgrund der Jouleschen Wärme mit der Leistung $P = I^2 R(I)$ aufgeheizt. Dadurch ändert sich der Widerstand, was wiederum die eingebrachte Leistung beeinflusst. Durch diesen Prozess wird immer dann, wenn der Strom genügend groß ist und $\left| \frac{dR}{dT} \right| \gg 1$ gilt, eine Spannung $U_{3\omega}$ generiert [158, 159]. Eine stromabhängige Induktion $L(I) \propto I^2$ führt in supraleitenden Wellenleitern zu einer Induktionsspannung mit einem Anteil in der dritten Harmonischen [160]. Die Korrelation von Polaronen kann in Manganaten zu der Ausbildung lokaler Bereiche führen, die eine Ladungsordnung vom CE-Typ aufweisen. Diesen Bipolaronen kann ein elektrisches Quadrupolmoment Q zugeordnet werden, das über $Q = \chi E^2$ an ein elektrisches Feld koppelt, wobei χ die quadrupolare Suszeptibilität darstellt. Diese Nichtlinearität führt zu einer Stromabhängigkeit des Widerstandes und somit zu einem Spannungsabfall $U_{3\omega}$. Über die Amplitude des nichtlinearen Signals kann unter der Annahme $U_{3\omega} \propto N_{kP} \frac{Q}{\chi}$ auf die Dichte der korrelierten Polaronen N_{kP} zurückgeschlossen werden [110].

5 Ergebnisse

5.1 Struktur der Übergitter

In diesem Abschnitt sollen Messungen zur Analyse der Struktur der Übergitter dargestellt werden. In Abb.30 ist ein $\Theta - 2\Theta$ -Weitwinkelmessung eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{10}]_{10}$ -Übergitters dargestellt. Es sind der (001)-, (002)-, (003)- und (004)-Bragg-Reflex des Übergitters mit den typischen Satelliten-Reflexen der künstlichen Überstruktur und der (100)- und (200)-Reflex des MgO-Substrates zu erkennen. Als sehr schwache aber dennoch schmale Linien sind außerdem Reflexe des Aluminium-Probenhalters (*), k_{β} -Reflexe des MgO (#) und ein nicht zuzuordnender Reflex (+) zu erkennen. Für drei

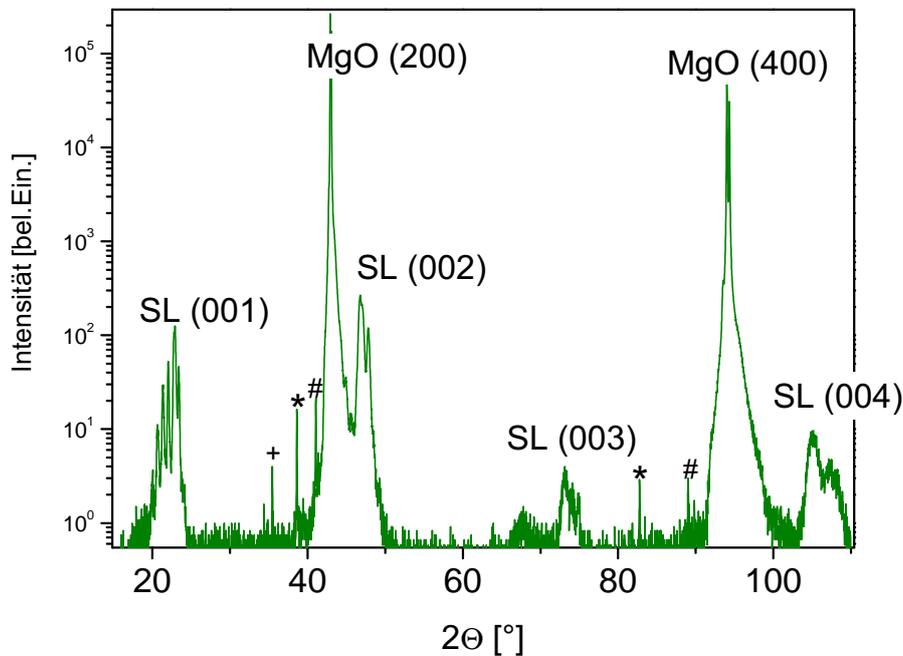


Abbildung 30: Weitwinkel $\Theta - 2\Theta$ -Messung eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{10}]_{10}$ -Übergitters. Es sind die Reflexe des MgO-Substrates sowie des Übergitters (SL) zu erkennen. Außerdem sind schwache Reflexe des Aluminium-Probenhalters (*), k_{β} -Reflexe des MgO (#) und ein nicht zuzuordnender Reflex (+) zu erkennen.

$[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_t]_{10}$ -Übergittern mit $t = 10, 20, 30$ sind in Abb.31 $\Theta - 2\Theta$ -Diffraktogramme an der Position des Perowskit-(001)-Reflexes dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren vertikal verschoben. Es ist deutlich die Modulation der Übergitterstruktur zu erkennen. Für $t = 20, 30$ ist zudem eine

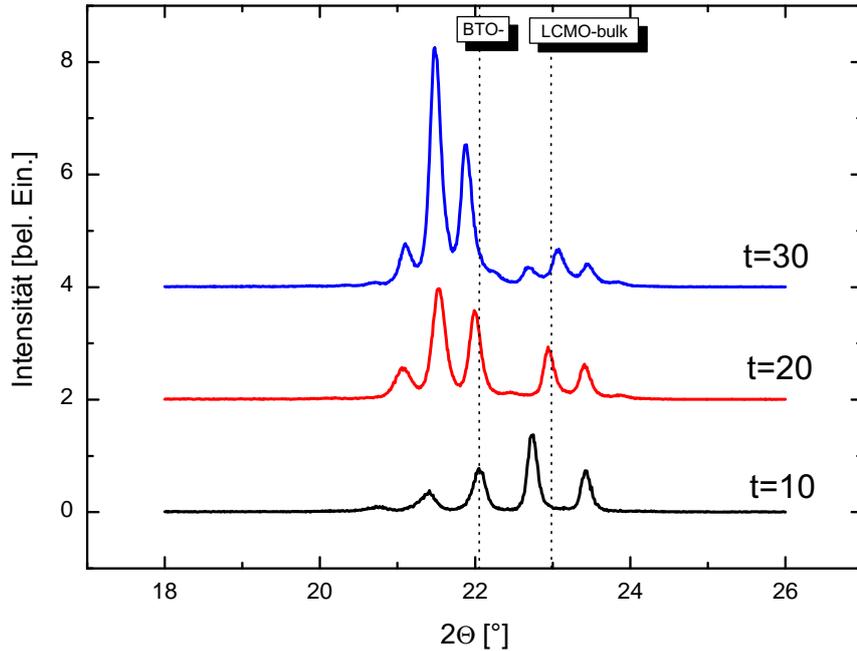


Abbildung 31: $\Theta - 2\Theta$ -Messungen von $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_t]_{10}$ -Übergittern mit $t = 10, 20, 30$ im Bereich des (001)-Bragg-Reflexes.

einwickelnde Modulation der individuellen c -Achsen Gitterparameter der BTO- und LCMO-Lagen zu erkennen.

Abb.32 zeigt das Muster der Elektronenbeugung, dass an einer TEM-Querschnitt-Lamelle eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters aufgenommen wurde. Es sind die reziproken Gitter von MgO (grün), LCMO (rot) sowie BTO (blau) angedeutet. Die aus dieser Messung gewonnenen Gitterparameter in pseudokubischer Notation sind $a_{\text{LCMO}} = 3,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_{\text{LCMO}} = 3,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $a_{\text{BTO}} = 3,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$ sowie $c_{\text{LCMO}} = 4,1 \pm 0,01 \text{ \AA}$, wenn die Beugungsreflexe des MgO mit $a_{\text{MgO}} = c_{\text{MgO}} = 2,105 \text{ \AA}$ als Eichstandard herangezogen werden. EELS-Spektren, die bei der Energie der Mangan-k-Kante und Barium-L-Kante beim Rastern entlang der Wachstumsrichtung aufgenommen wurden sind in Abb.33 dargestellt. Es sind die Modulationen der Übergitterstruktur in den Intensitäten der beiden Spektren zu erkennen. Die Maxima des Mangan-Spektrums liegen dabei exakt an den Positionen der Minima des Barium-Spektrums.

In Abb.34 sind die EFTEM-Aufnahmen eines $[(\text{LCMO})_{40}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters dargestellt. Es sind die gefilterten Aufnahmen für die Elemente Lanthan (La), Barium (Ba), Mangan (Mn), Titan (Ti) und Sauerstoff (O) sowie eine

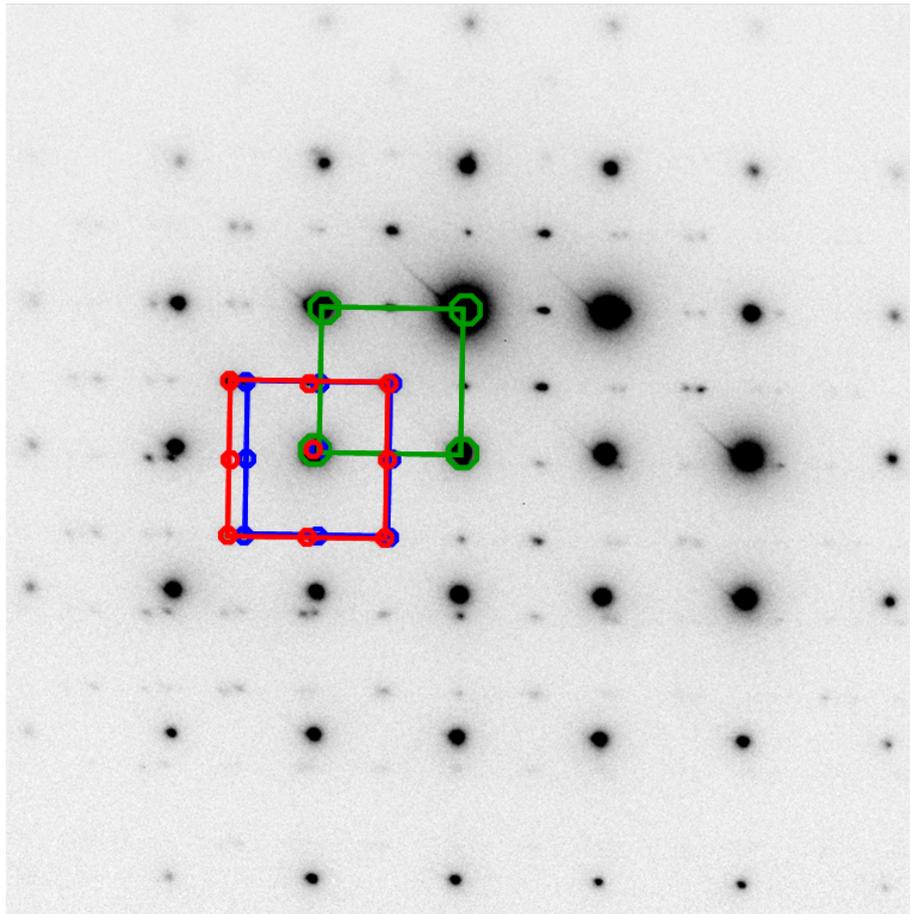


Abbildung 32: Elektronenbeugungsmuster, das an einem TEM-Querschnitt des $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters gemacht wurde. Eingezeichnet sind die reziproken Gitter des MgO-Substrates (grün) und der LCMO- (rot) sowie BTO-Lagen (blau).

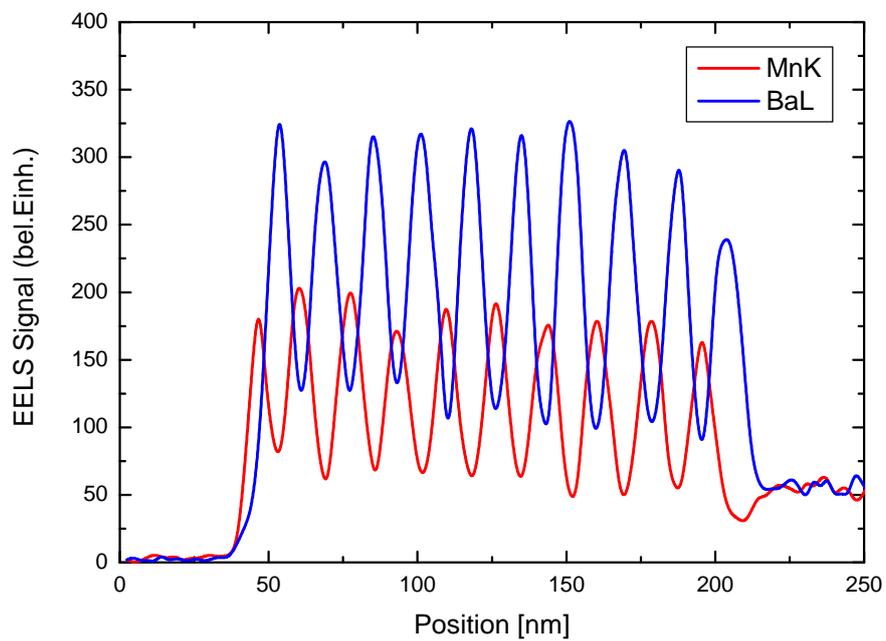


Abbildung 33: EELS-Spektren, wie sie beim Rastern entlang der Wachstumsrichtung an einem TEM-Querschnitt des $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters mittels STEM gemacht wurden. Es sind die Signale der Mangan-k-Kante (rot) und Barium-L-Kante (blau) aufgetragen.

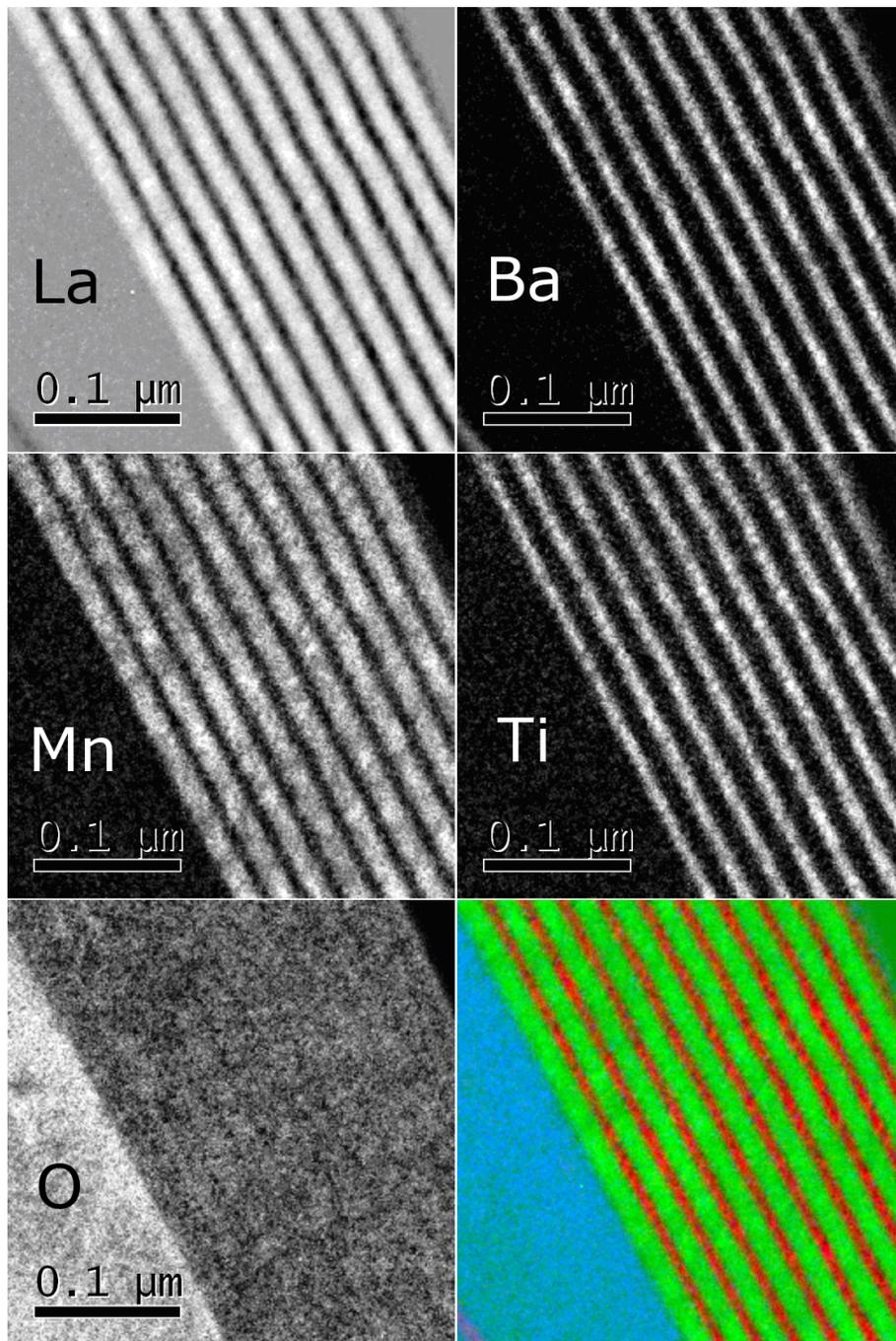


Abbildung 34: Elementaufgelöste Darstellungen eines $[(\text{LCMO})_{40}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters, das mit Hilfe von EFTEM aufgenommen wurde. Es sind die Verteilungen der Elemente Lanthan (La), Barium (Ba), Mangan (Mn), Titan (Ti) und Sauerstoff (O) sowie eine farbkodierte Überlagerung dargestellt.

farbkodierte Überlagerung mit Magnesium (blau), Lanthan (grün) und Barium (rot) gezeigt. In der Abbildung für Sauerstoff ist die Übergitterstruktur nur sehr schwach zu erkennen. Die Intensität des gemessenen Signals ist in den Abbildungen für Lanthan und Mangan komplementär zu der Intensität der Abbildungen für Barium und Titan.

5.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften, wie sie mit der Standard-Magnetometrie gemessen werden können, sollen hier in Abhängigkeit der Dicken der einzelnen LCMO- und BTO-Lagen m und t der Übergitter $[(\text{LCMO})_m(\text{BTO})_t]_{10}$ dargestellt werden.

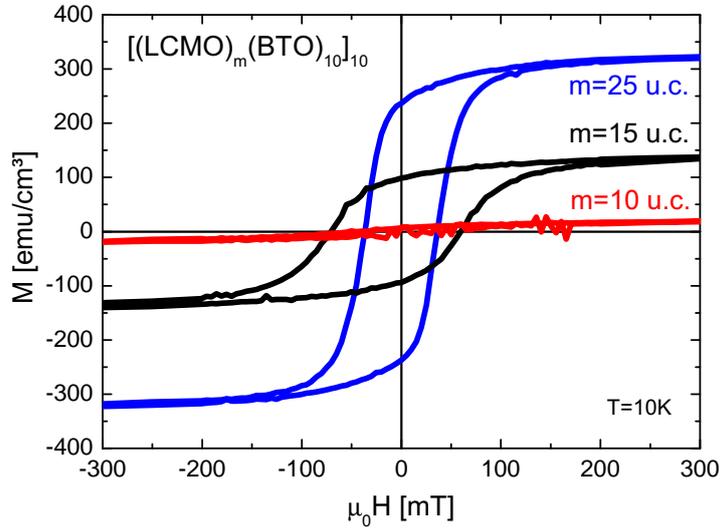


Abbildung 35: Magnetische Hysteresekurven $M(H)$ bei $T = 10 \text{ K}$ für drei LCMO-BTO-Übergitter mit unterschiedlicher Dicke der LCMO-Lagen.

In Abb.35 sind magnetische Hysteresekurven bei $T = 10 \text{ K}$ für drei Übergitter $[(\text{LCMO})_m(\text{BTO})_{10}]_{10}$ mit unterschiedlicher Dicke der LCMO-Lagen $m = 10, 15, 25 \text{ u.c.}$ dargestellt. Die Sättigungsmagnetisierung M_s ist für alle Proben kleiner als die für die Zusammensetzung $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ zu erwartende Sättigungsmagnetisierung von $M_s \approx 670 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$. Die Probe mit $m = 25 \text{ u.c.}$ zeigt ungefähr die Hälfte dieses Wertes, und für noch kleineres m sinkt M_s weiter ab. Die Probe mit $m = 10 \text{ u.c.}$ zeigt nur noch ein sehr kleines Sättigungsmoment, und Proben mit noch dünneren LCMO-Lagen sind nicht mehr ferromagnetisch. Die Koerzitivität ist für alle Proben gegenüber einer dickeren Einzel-

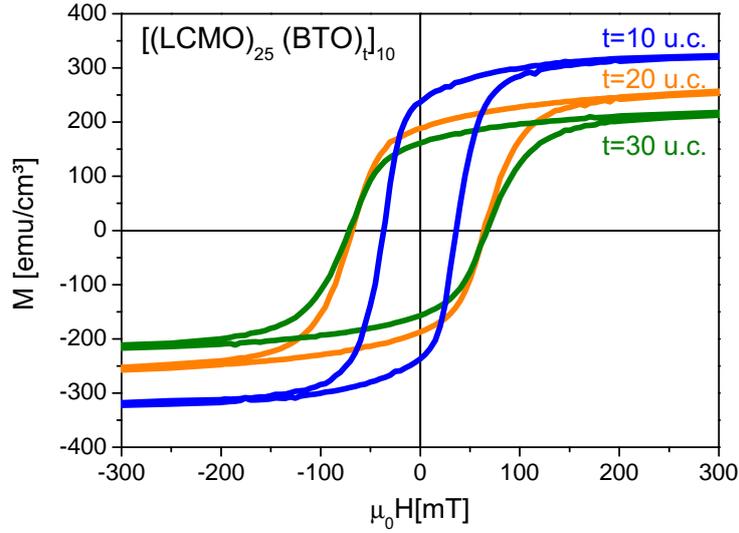


Abbildung 36: Magnetische Hysteresekurven $M(H)$ bei $T = 10$ K für drei LCMO-BTO-Übergitter mit unterschiedlicher Dicke der BTO-Lagen.

schicht LCMO stark erhöht; für $d_{LCMO} \lesssim 100$ u.c. werden Koerzitivfelder von $\mu_0 H_c < 20$ mT beobachtet. Abb.36 zeigt die magnetischen Hysteresekurven bei $T = 10$ K für drei Übergitter $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_t]_{10}$ mit unterschiedlicher Dicke $t = 10, 20, 30$ u.c. der BTO-Lagen. Die in blau gezeigte Kurve entspricht dabei der blauen Kurve aus Abb.35. Für dickere BTO-Lagen geht die Sättigungsmagnetisierung zurück, der Effekt ist allerdings weniger stark ausgeprägt als die Abhängigkeit von der LCMO-Lagendicke. Die Sättigungsmagnetisierung ist in Abb.37 nochmals als Funktion der LCMO- und BTO-Lagendicke dargestellt. Die Regressionsgeraden zeigen die lineare Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_S(m) = (20m - 165) \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ mit einem Schnittpunkt $M_S(m = 8 \text{ u.c.}) = 0$ und $M_S(t) = (370 - 5t) \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ mit einem Schnittpunkt $M_S(t = 74 \text{ u.c.}) = 0$.

In Abb.38 ist die Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung $M_{norm}(T)$ für drei $[(\text{LCMO})_m(\text{BTO})_t]_{10}$ -Übergitter im Vergleich zu der Messung einer LCMO-Schicht der Dicke $d = 200$ u.c. dargestellt. Das magnetische Moment wurde dabei auf das jeweilige Moment bei $T = 15$ K normiert: $M_{norm}(T) = \frac{M(T)}{M(15 \text{ K})}$. Für alle Proben ist die Curietemperatur gegenüber dem Wert der LCMO-Schicht unterdrückt und das Temperaturintervall des magnetischen Phasenübergangs wesentlich breiter. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für eine Serie von $[(\text{LCMO})_m(\text{BTO})_t]_{10}$ -Übergittern mit

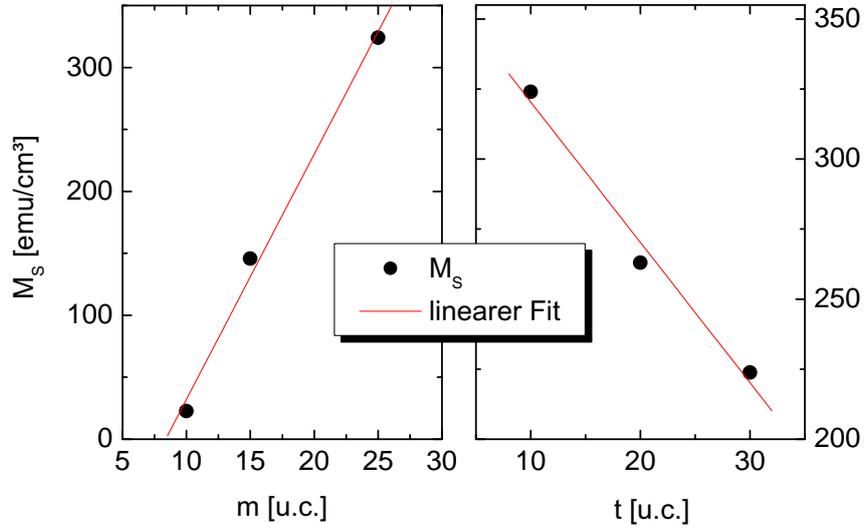


Abbildung 37: Die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der LCMO- m (links) und BTO-Lagendicke t (rechts). In rot sind die Ergebnisse linearer Regressionen an die Daten gezeigt.

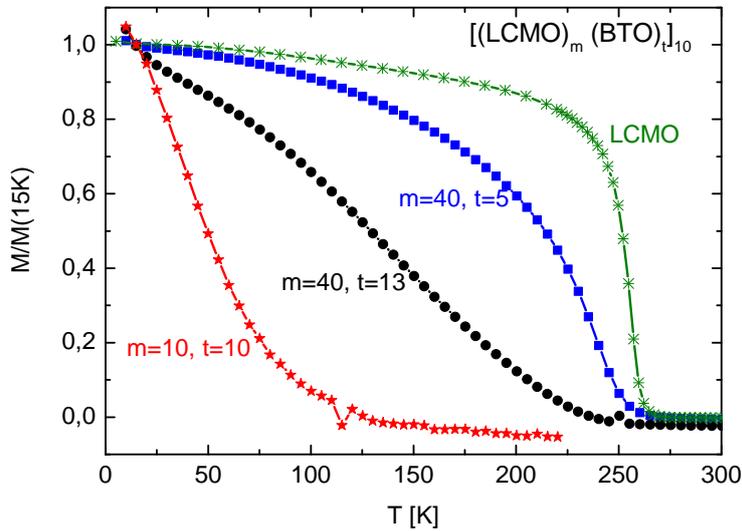


Abbildung 38: Normierte Magnetisierung $M_{norm} = \frac{M(T)}{M(15K)}$ für drei $[(LCMO)_m(BTO)_t]_{10}$ -Übergitter mit unterschiedlichen Dicken der LCMO- und BTO-Lagen (rot, schwarz und blau) als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind die Daten einer LCMO-Schicht ($d = 200$ u.c.) dargestellt (grün).

$m \leq 25$ u.c. ist in Abb.39 dargestellt. Es fällt auf, dass die Messungen für $m = 25$ u.c. nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Dicke der BTO-Lagen zeigen. Für kleinere Werte von m ist die Curietemperatur weiter unterdrückt und es gibt einen deutlicheren Einfluss der BTO-Lagendicke auf $M_{norm}(T)$, wie der Vergleich der schwarzen und der magentafarbenen Kurve zeigt.

Die Hysteresekurven aller untersuchter LCMO-BTO-Übergitter sind erst für $H \gg H_s$ geschlossen. Dieser Effekt ist in Abb.40 exemplarisch an einer Hysteresekurve eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_t]_{10}$ -Übergitters detaillierter dargestellt. Im linken Teil der Abbildung ist die Hysteresekurve im Feldbereich $\mu_0 H = \pm 1$ T gezeigt. Im rechten Teil ist ein Bereich der Sättigung für positive Magnetisierung vergrößert dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile sollen dabei den Verlauf der Messung verdeutlichen. Im Bereich der eigentlichen Sättigung ist die Magnetisierung für kleiner werdendes Feld größer als für ansteigendes Feld. Der Unterschied zwischen Hin- und Rückweg ist viel kleiner als das Sättigungsmoment, aufgrund der enormen Empfindlichkeit des Squidmagnetometers aber gut aufgelöst.

5.3 Riesiger magnetokapazitiver Effekt

Wie im Abschnitt 5.2 gezeigt, hat die Schichtdicke der LCMO-Lagen in den BTO-LCMO-Übergittern einen drastischen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Übergitter mit einer Schichtdicke der LCMO-Lagen, die dicht oberhalb der für Ferromagnetismus kritischen Schichtdicke liegen, zeigen keinen Metall-Isolator-Übergang und besonders große Werte der Magnetokapazität.

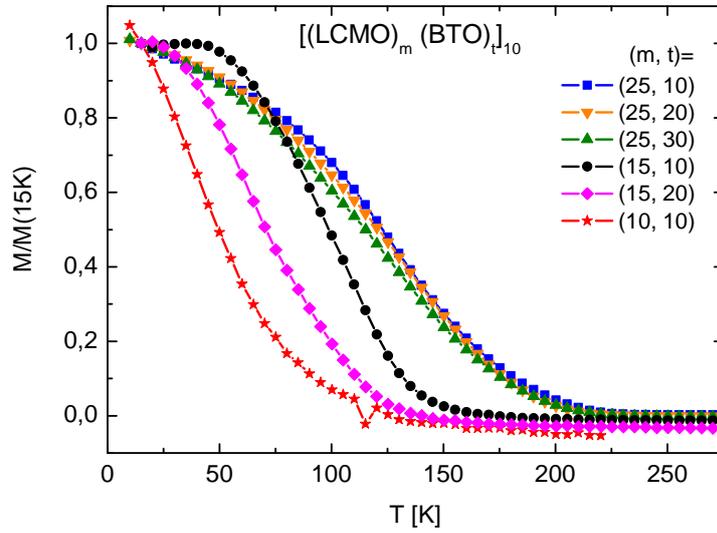


Abbildung 39: Normierte Magnetisierung $M_{norm} = \frac{M(T)}{M(15\text{K})}$ für $[(\text{LCMO})_m(\text{BTO})_t]_{10}$ Übergitter mit unterschiedlichen LCMO- und BTO-Lagendicken m und t als Funktion der Temperatur.

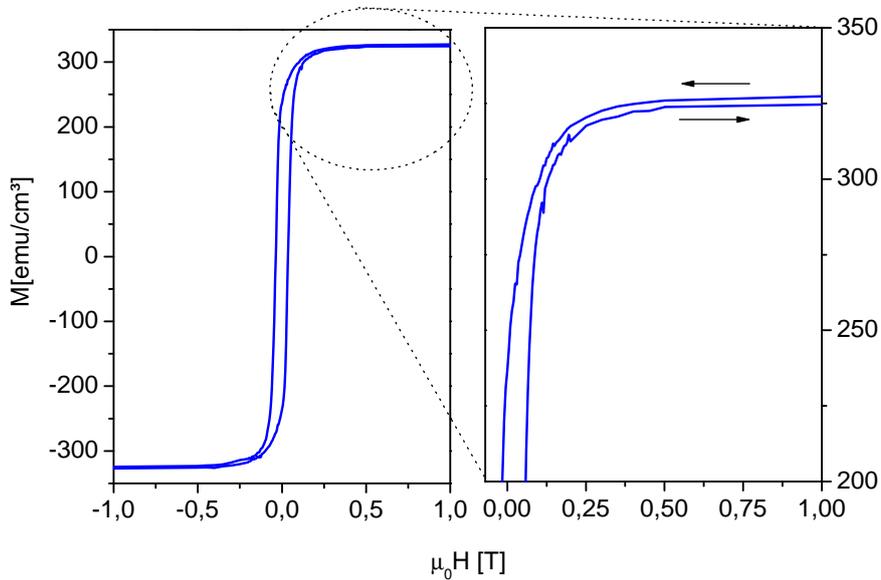


Abbildung 40: Detaillierte Ansicht der Hysteresekurve eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{10}]_{10}$ Übergitters, gemessen bei $T = 10\text{K}$.

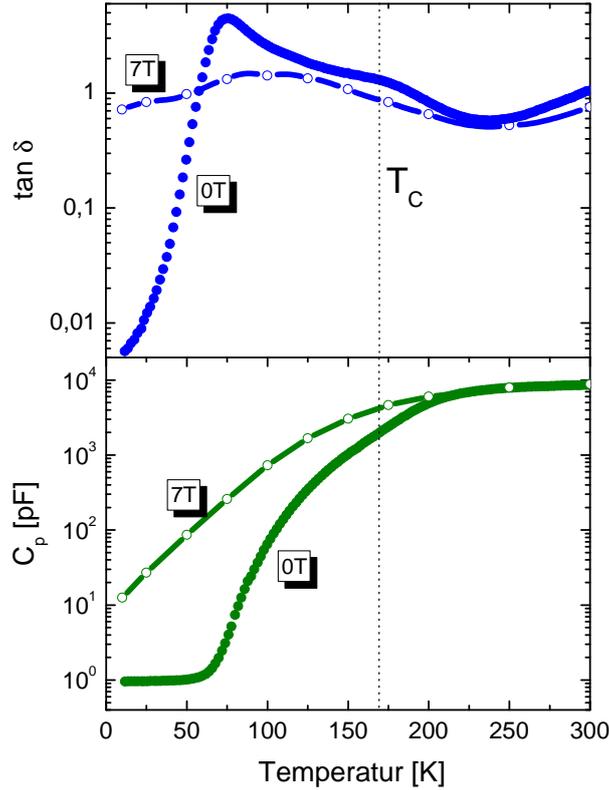


Abbildung 41: Kapazität $C_p(T)$ und Dissipationsfaktor $\tan \delta(T)$ eines $[\text{LCMO}_{15}\text{BTO}_{20}]_{10}$ -Übergitters als Funktion der Temperatur, gemessen im äußeren magnetischen Feld der Flussdichte $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ und $\mu_0 H = 7 \text{ T}$.

In Abb.41 ist die Kapazität C_p und der Dissipationsfaktor $\tan \delta$ eines $[(\text{LCMO})_{15}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Kapazität zeigt eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Sie nimmt von einem Wert $C = 8,6 \text{ nF}$ bei Raumtemperatur um vier Größenordnungen zu tiefen Temperaturen hin ab. Bei $T = 63 \text{ K}$ knickt der Verlauf ab und strebt gegen einen minimalen Wert $C = 1 \text{ pF}$ bei $T = 10 \text{ K}$. Ein äußeres magnetisches Feld der Flussdichte $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ hat unterhalb $T = 200 \text{ K}$, was etwa 30 K über der magnetischen Curietemperatur liegt, einen deutlichen Einfluss auf die Kapazität. Die Kapazität im Feld ist für $T < 200 \text{ K}$ immer größer als die Kapazität im Nullfeld. Jedoch ist auch hier ein deutliches Absinken um fast drei Größenordnungen zu beobachten. Bei der Messung im Feld ist kein Knick im Temperaturverlauf zu erkennen. Der Temperaturverlauf des Dissipationsfaktors $\tan \delta$ zeigt im Nullfeld ein lokales Maximum bei T_C und ein ausgeprägtes Maximum mit einem Wert $\tan \delta = 4,5$ bei $T = 75 \text{ K}$. Unterhalb dieser Temperatur geht der Dissipationsfaktor auf einen kleinen Wert $\tan \delta = 0,006$ bei

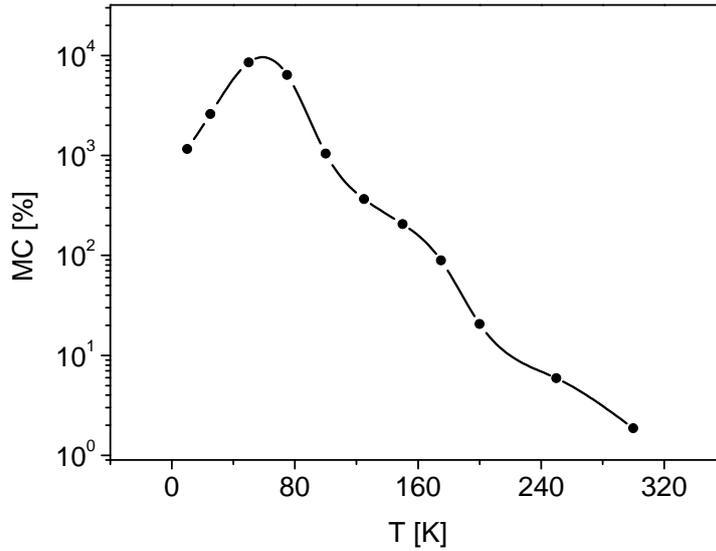


Abbildung 42: Die aus den in Abb.41 gezeigten Messungen der Kapazität berechnete Temperaturabhängigkeit der Magnetokapazität.

$T = 10$ K zurück. Wie bei der Kapazität hat das äußere magnetische Feld erst unterhalb $T = 200$ K einen deutlichen Einfluss auf $\tan \delta$. Der Verlauf zeigt ein breites Maximum bei $T = 100$ K. Unterhalb der Temperatur, bei der $C_p(T)$ den Knick zeigt, ist der Wert von $\tan \delta$ bei $\mu_0 H = 7$ T größer als im Nullfeld. Oberhalb dieser Temperatur ist $\tan \delta$ bei $\mu_0 H = 7$ T immer kleiner als im Nullfeld.

Der aus den oben gezeigten Messungen der Kapazität berechnete Temperaturverlauf der Magnetokapazität $MC(T)$ ist in Abb.42 dargestellt. Die Magnetokapazität steigt mit sinkender Temperatur nahezu monoton an. Der Verlauf zeigt ein lokales Maximum bei T_C und ein ausgeprägtes Maximum bei $T \approx 58$ K. Bei dieser Temperatur erreicht die Magnetokapazität einen Wert $MC = 9523\%$. Für noch kleinere Temperaturen geht die Magnetokapazität auf einen Wert von $MC(10 \text{ K}) = 1159\%$ zurück.

Für drei signifikante Temperaturen ist in Abb.43 die Abhängigkeit der Kapazität und des Dissipationsfaktors vom äußeren magnetischen Feld dargestellt. Erstens bei $T = 250$ K, also weit oberhalb der Curietemperatur, zweitens bei $T = 75$ K, also dort wo $\tan \delta(T)$ im Nullfeld maximal ist, und drittens bei $T = 25$ K, also dort wo $C_p(T)$ im Nullfeld einen sehr kleinen Wert hat. Bei $T = 250$ K ist die Feldabhängigkeit der Kapazität $C_p(H) \propto H^2$ und die Feldabhängigkeit des Dissipationsfaktors $\tan \delta(H) \propto -H^2$ jeweils sehr schwach

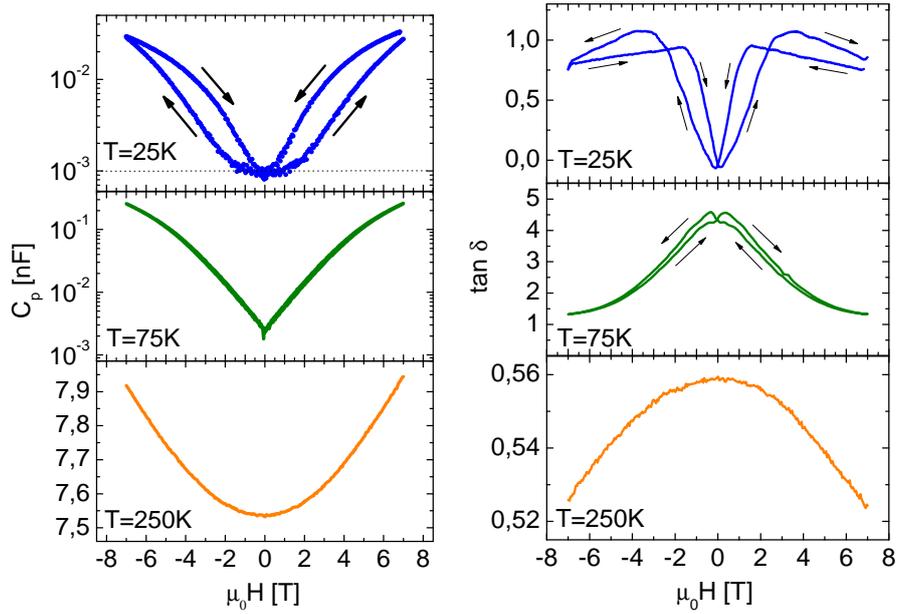


Abbildung 43: Kapazität $C_p(H)$ und Dissipationsfaktor $\tan \delta(H)$ eines Übergitters mit sehr dünnen LCMO-Lagen (15 u.c.) als Funktion des magnetischen Feldes, für drei ausgewählte Temperaturen.

ausgeprägt. Bei $T = 75 \text{ K}$ ist die Feldabhängigkeit der beiden Größen sehr stark ausgeprägt. $C_p(H)$ und $\tan \delta(H)$ zeigen bei dieser Temperatur ein hysteretisches Verhalten, das unterhalb $T = 100 \text{ K}$ zu beobachten ist, in dieser Auftragung in $C_p(H)$ nicht zu erkennen. $\tan \delta(H)$ zeigt bei $T = 75 \text{ K}$ zusätzlich einen Kleinfeldeffekt mit Maxima bei $\mu_0 H = \pm 0,35 \text{ T}$. Durch die eingezeichneten Pfeile soll der zeitliche Durchlauf der Feldschleife verdeutlicht werden. Bei $T = 25 \text{ K}$ ist eine Hysterese auch in $C_p(H)$ zu erkennen. Die Messung zeigt für die Rückwege $\mu_0 H = 7 \text{ T} \rightarrow 0 \text{ T}$ und $\mu_0 H = -7 \text{ T} \rightarrow 0 \text{ T}$ jeweils größere Werte der Kapazität als für die jeweiligen Hinwege. $\tan \delta(H)$ zeigt bei $T = 25 \text{ K}$ kein monotonen Verhalten mehr. Es sind richtungsabhängige Umkehrpunkte zu erkennen und ein Kleinfeldeffekt mit Minima bei $\mu_0 H = \pm 0,13 \text{ T}$.

5.4 Magnetokapazität bei mittlerer LCMO-Lagendicke

In diesem Abschnitt sollen die dielektrischen Eigenschaften eines Übergitters $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{10}]_{10}$ dargestellt werden. Die Dicke der LCMO-Lagen dieser Probe liegt oberhalb der kritischen Dicke, ab der ein Metall-Isolator-Übergang in der Manganatphase zu beobachten ist. In Abb.44 ist die Kapazität C_p und

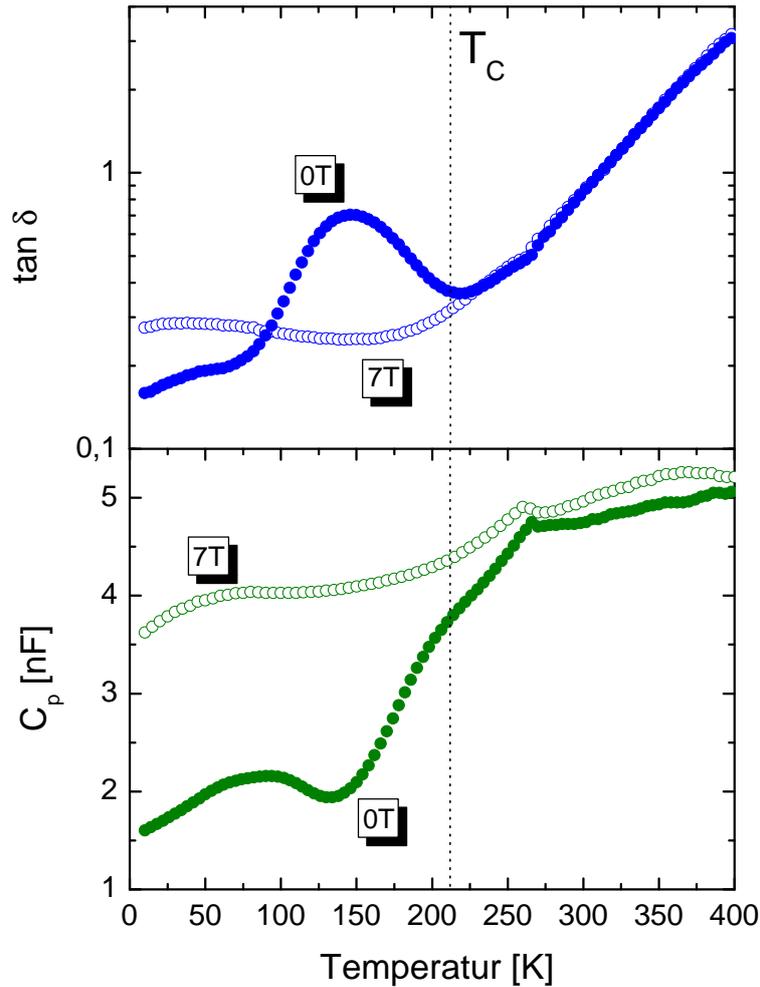


Abbildung 44: Kapazität $C_p(T)$ und Dissipationsfaktor $\tan \delta(T)$ eines $[\text{LCMO}_{25}\text{BTO}_{20}]_{10}$ -Übergitters als Funktion der Temperatur, gemessen im äußeren magnetischen Feld $\mu_0 H = 0$ T und $\mu_0 H = 7$ T.

der Dissipationsfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Die im Nullfeld gemessene Kapazität nimmt mit der Temperatur deutlich ab, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit im Vergleich mit den in Abschnitt 5.3 dargestellten Messungen viel kleiner. Etwas unterhalb von T_{MI} zeigt die Kapazität im Nullfeld ein lokales Minimum. Die Messung im magnetischen Feld $\mu_0 H = 7$ T zeigt eine deutlich reduzierte Temperaturabhängigkeit und bei $T = T_{MI}$ einen flachen Verlauf. Die Kapazität im Feld ist für alle Temperaturen größer als im Nullfeld. $\tan \delta(T)$ zeigt oberhalb von $T = T_C$ eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Unterhalb von $T = T_C$ hat das magnetische Feld einen ausgeprägten Einfluss auf den Dissipationsfaktor. Bei $T = T_{MI}$ zeigt die Messung im Nullfeld ein deutliches Maximum. Die Messung im Feld zeigt

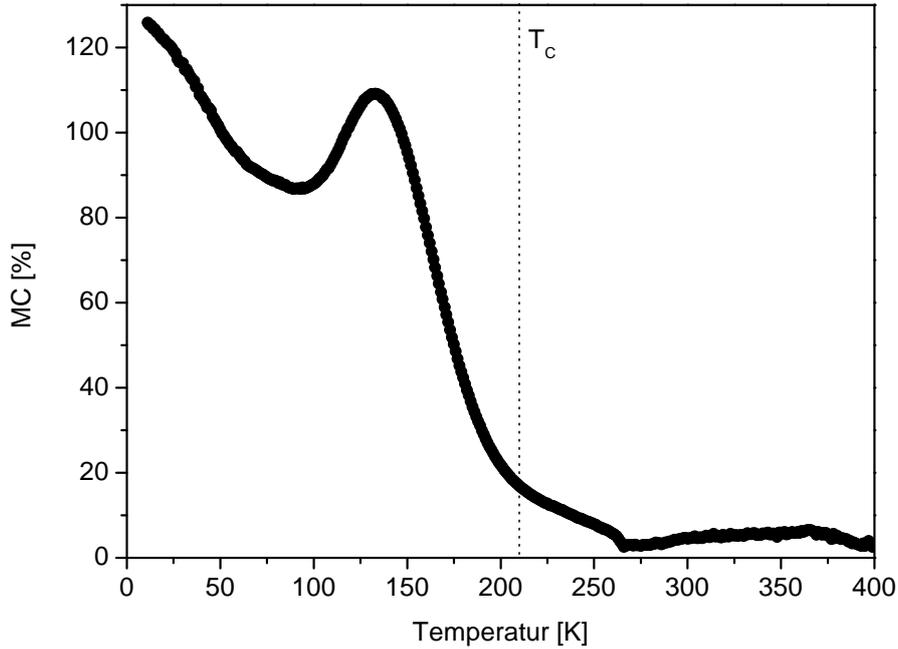


Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit der Magnetkapazität eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters.

an dieser Stelle einen annähernd flachen Temperaturverlauf der bis $T = 10$ K reicht. Unterhalb von $T = 90$ K ist $\tan \delta$ im Feld größer als im Nullfeld. Aus den Messungen der Kapazität kann der Temperaturverlauf der Magnetkapazität berechnet werden. $\text{MC}(T)$ ist in Abb.45 dargestellt. Unterhalb von $T \approx 270$ K steigt die Magnetkapazität stark an und zeigt ein lokales Maximum bei $T = T_{MI}$.

Nicht nur die Größe der Magnetkapazität ist stark temperaturabhängig, sondern auch die Abhängigkeit der Kapazität vom magnetischen Feld, also die Form von $C_p(H)$. In Abb.46 ist die Evolution von $C_p(H)$ im Temperaturbereich $T = 10$ K bis $T = 250$ K dargestellt. Folgende Trends sind deutlich sichtbar: Oberhalb der Curie-Temperatur, also im paramagnetischen Temperaturbereich, zeigt $C_p(H)$ eine parabelförmige Feldabhängigkeit. Dies zeigt die rote Kurve für $T = 250$ K, was etwa 30 K oberhalb von T_C liegt. Die restlichen Kurven sind für Temperaturen unterhalb von T_C und zeigen eine V-förmige Feldabhängigkeit mit einer Tendenz zur Sättigung vor allem bei $T = 50$ K und $T = 75$ K. Eine Hysterese ist für $T \leq 100$ K zu beobachten. Die Breite (ΔH) dieser Hysterese nimmt mit kleiner werdender Temperatur stetig zu. Für $T \leq 25$ K ist zudem eine Asymmetrie in den Messungen zu erkennen, wo-

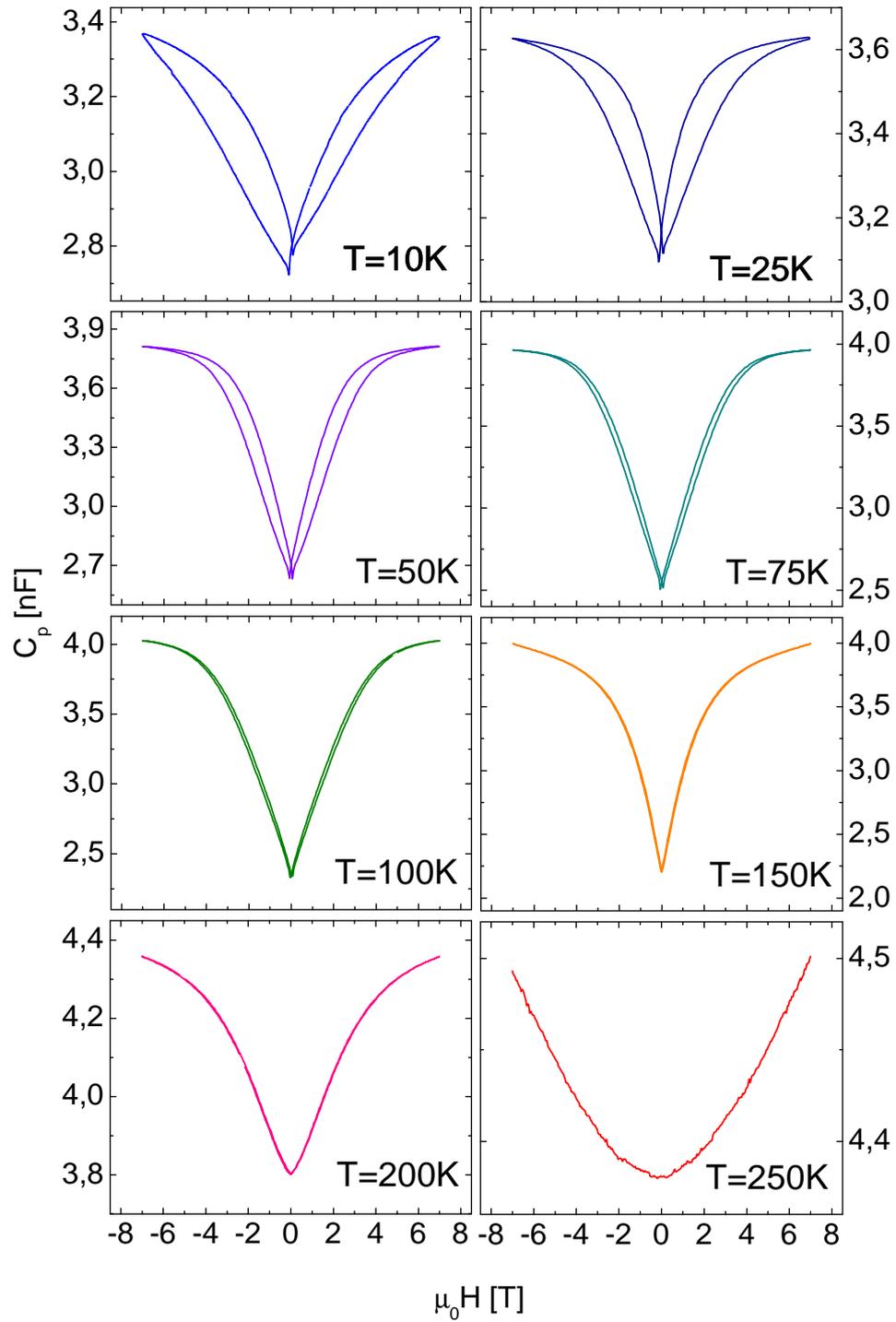


Abbildung 46: Evolution der Kapazität $C_p(H)$ eines $[(\text{LCMO})_{25}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ Übergitters im Temperaturbereich $T = 10\text{ K}$ bis $T = 250\text{ K}$.

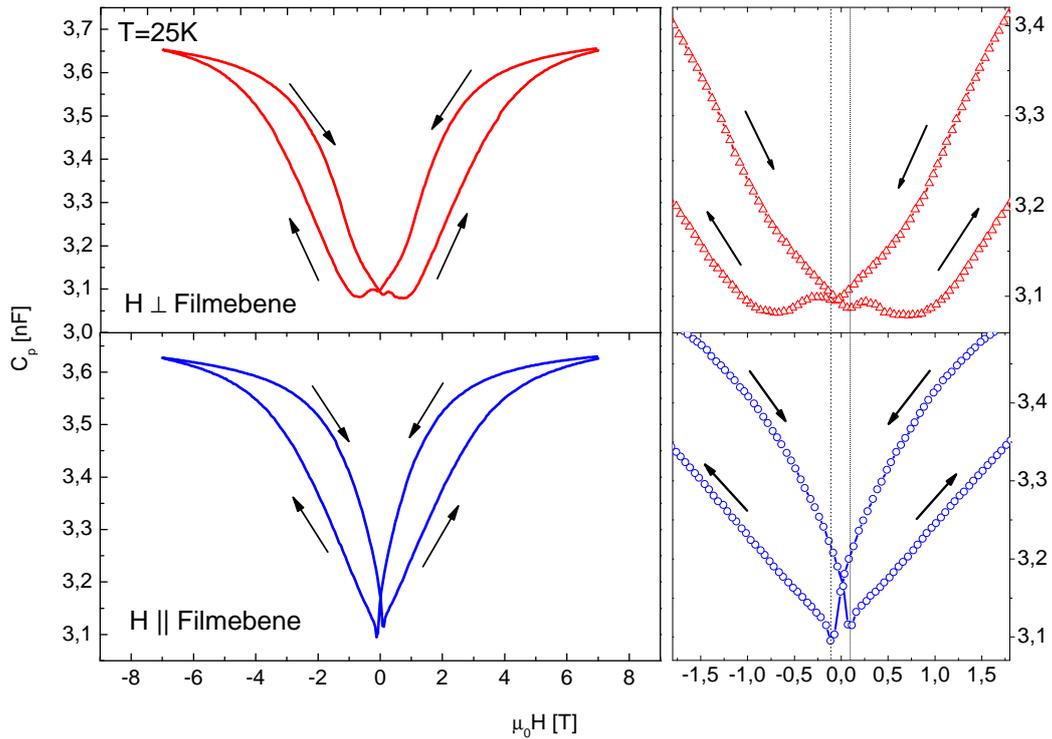


Abbildung 47: Einfluss der Probenorientierung im äußeren magnetischen Feld. Die Kapazität $C_p(H)$ als vollständiger Feldscan (links) und im Kleinfeldbereich (rechts).

bei das Minimum der Kapazität im positiven Feldbereich kleiner ist als das im negativen Feldbereich. Die in blau dargestellte Kurve für $T = 10\text{K}$ ist zudem nicht mehr geschlossen, und es ist kein Anzeichen für eine Sättigung zu erkennen.

Auch die Orientierung der Probe bezüglich des äußeren magnetischen Feldes hat, zumindest im Bereich kleiner Flussdichte, einen deutlichen Einfluss auf die Feldabhängigkeit bei tiefen Temperaturen. In Abb.47 ist $C_p(H)$ bei $T = 25\text{K}$ für zwei Orientierungen der Probe im äußeren Feld dargestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt die vollständigen Feldschleifen und der rechte Teil detaillierte Ansichten des Kleinfeldbereiches derselben Messung. Die roten Kurven zeigen die Messung im magnetischen Feld senkrecht zur Schichtebene und die blauen Kurven die Messung im magnetischen Feld parallel zur Schichtebene. Die Pfeile sollen auch hier den zeitlichen Ablauf der Messung verdeutlichen. Im parallelen Feld sind zwei spitze Umkehrpunkte zu erkennen, die bei $|\mu_0 H| = 0,1 \pm 0,025\text{T}$ liegen. Ist das Feld senkrecht zur Schichtebene

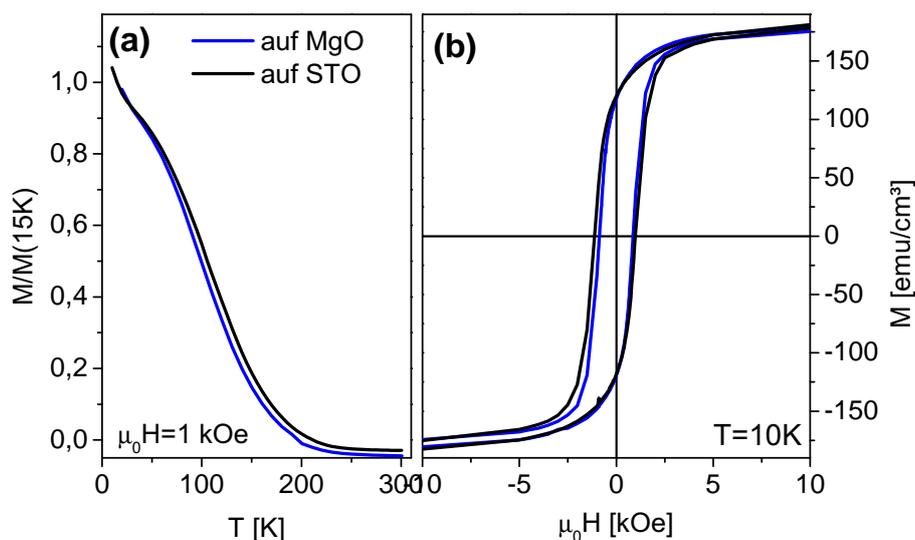


Abbildung 48: Normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur (a) und die magnetische Hysteresekurve bei $T = 10 \text{ K}$ (b). Vergleichend sind die Messungen an zwei $[(\text{LCMO})_{35}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitter dargestellt. Eines gewachsen auf einem MgO-Substrat (blau) und eines auf einem STO-Substrat (schwarz).

ne orientiert, sind diese Umkehrpunkte auch vorhanden, jedoch weniger stark ausgeprägt. Die eigentlichen Umkehrpunkte sind wesentlich breiter und liegen bei $|\mu_0 H| = 0,7 \pm 0,025 \text{ T}$.

5.5 Übergitter auf STO-Substrat

Um den Einfluss der durch das Substrat vorgegebenen elastischen Randbedingungen zu klären, wurden Übergitter auf SrTiO_3 -Substraten abgeschieden. In diesem Abschnitt sollen die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften eines $[(\text{LCMO})_{35}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ -Übergitters dargestellt werden, das auf SrTiO_3 gewachsen ist. Die magnetischen Eigenschaften sind in Abb.48 im Vergleich zu einem identischen Übergitter dargestellt, das standardmäßig auf einem MgO Substrat abgeschieden wurde. Die Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung $\frac{M(T)}{M(15\text{K})}$ der beiden Übergitter unterscheidet sich nur minimal und zeigt den gleichen Verlauf wie für andere Übergitter mit mittlerer LCMO-Lagendicke, siehe Abb.39. Die Hysteresekurve der auf STO gewachsenen Probe unterscheidet sich nur dadurch, dass sie ein geringfügig größeres Koerzitivfeld aufweist und um $\Delta H_C \approx 10^{-2} \text{ T}$ nach links verschoben ist. Die Sättigungsma-

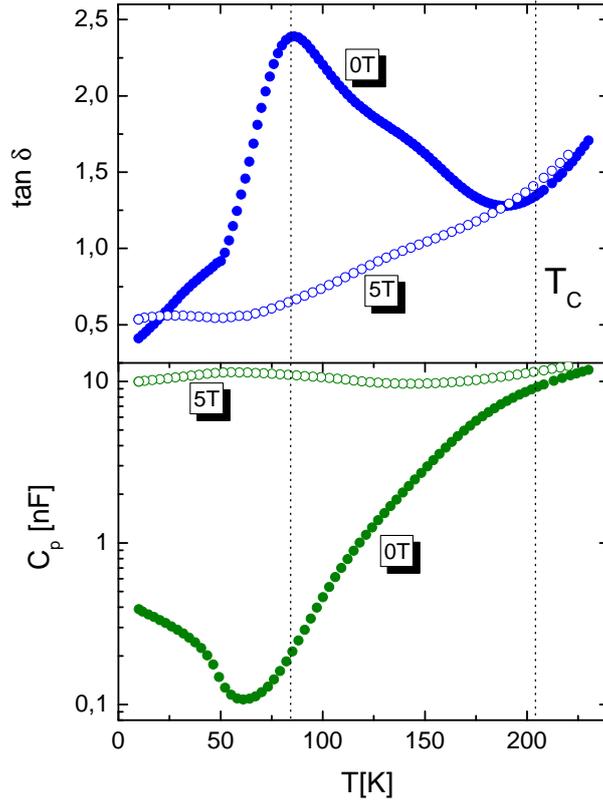


Abbildung 49: Kapazität $C_p(T)$ und Dissipationsfaktor $\tan \delta(T)$ eines $[(LCMO)_{35}(BTO)_{20}]_{10}$ -Übergitters, gewachsen auf einem SrTiO_3 -Substrat.

gnetisierung der beiden Proben ist gleich.

In Abb.49 ist die Kapazität C_p und der Dissipationsfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur dargestellt, wie sie beim Abkühlen (fc) gemessen wurden. Es ist gut zu erkennen, dass für $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ die Kapazität um mehr als drei Größenordnungen zurückgeht, bevor sie bei $T \approx 60 \text{ K}$ ein Minimum durchläuft und zu tiefen Temperaturen wieder ansteigt. Für $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ ist die Temperaturabhängigkeit sehr gering. $\tan \delta(T)$ zeigt für $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ ein Maximum bei $T \approx 80 \text{ K}$, das im magnetischen Feld $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ vollständig unterdrückt ist.

Die Feldabhängigkeit der Kapazität C_p ist in Abb.50 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Auffällig ist hier, dass eine Hysterese in den Messungen schon bei $T = 150 \text{ K}$ zu erkennen ist. Die Öffnung der Hysterese wird für kleinere Temperaturen größer und ist bei $T = 10 \text{ K}$ deutlich asymmetrisch. Die V-Form, die in Abb.46 schon ab $T = 150 \text{ K}$ zu beobachten ist, bildet sich hier erst bei $T \leq 25 \text{ K}$ aus.

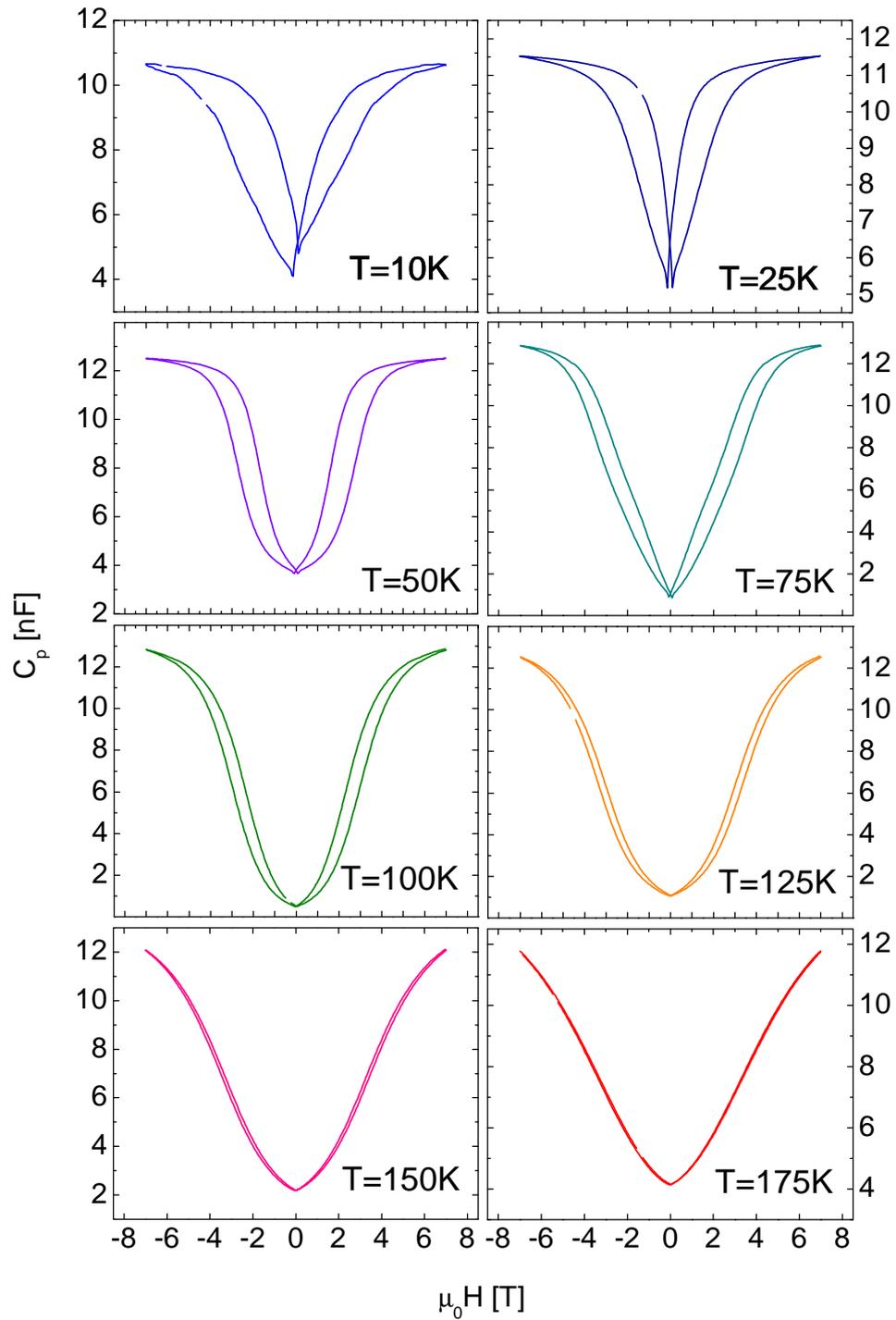


Abbildung 50: Evolution der Kapazität $C_p(H)$ eines Übergitters auf SrTiO_3 mit mittlerer LCMO-Lagendicke (25 u.c.), gemessen bei verschiedenen Temperaturen.

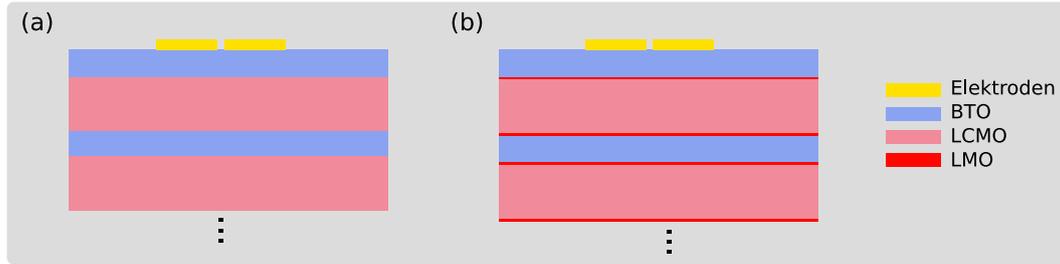


Abbildung 51: Nominelle chemische Struktur der oberen Lagen des konventionellen (a) und des modifizierten Übergitters (b).

5.6 Grenzflächenmodifikation

In den bisher dargestellten Messungen wurden Übergittern behandelt, in denen BTO und LCMO an den Grenzflächen aufeinander treffen. Der Einfluss dieser Art der Grenzfläche auf die magnetischen, dielektrischen und Transporteigenschaften soll im Folgenden geklärt werden. Dazu werden die Eigenschaften zweier Übergitter vergleichend dargestellt. Ein konventionelles Übergitter mit $\text{La}_2\text{Ca}_1\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ -Grenzfläche $[(\text{LCMO})_{40}(\text{BTO})_{20}]_{10}$ und ein modifiziertes Übergitter, das zusätzlich zwei Monolagen LMO an jeder Grenzfläche enthält $[(\text{LCMO})_{40}(\text{LMO})_2(\text{BTO})_{20}(\text{LMO})_2]_{10}$. Die nominelle Struktur der Übergitter ist in Abb.51 skizziert.

Mikrostruktur Die Mikrostruktur der Übergitter wurde mit der Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie und anhand von Transmissions-Elektronenmikroskopie untersucht. In oberen Teil der Abb.52 sind für die beiden Übergitter-Röntgendiffraktogramme in der Nähe des Perowskit (001)-Reflexes vergleichend dargestellt. Zur besseren Übersicht ist das Spektrum des konventionellen Übergitters (blau) nach oben verschoben. Für beide Proben sind die üblichen Übergitterreflexe zu erkennen und die Modulation, die von den Gitterperiodizitäten der individuellen Materialien herrühren. Diese Modulation ist im unteren Teil der Abb.52 als Einhüllende der jeweiligen Spektren dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass der LCMO (001)-Reflex für beide Übergitter im Vergleich zum BTO (001)-Reflex wesentlich schmaler und um einen Faktor zwei intensiver ist. Für beide Übergitter liegt der LCMO-Reflex bei einem größeren Winkel 2Θ als für die Dotierung $\text{La}_2\text{Ca}_1\text{MnO}_3$ erwartet (gepunktete Linie bei $2\Theta = 23^\circ$). Der BTO-Reflex des konventionellen Übergitters liegt bei kleinerem Winkel als für c-Phasen orientiertes BTO erwartet (gepunktete Linie

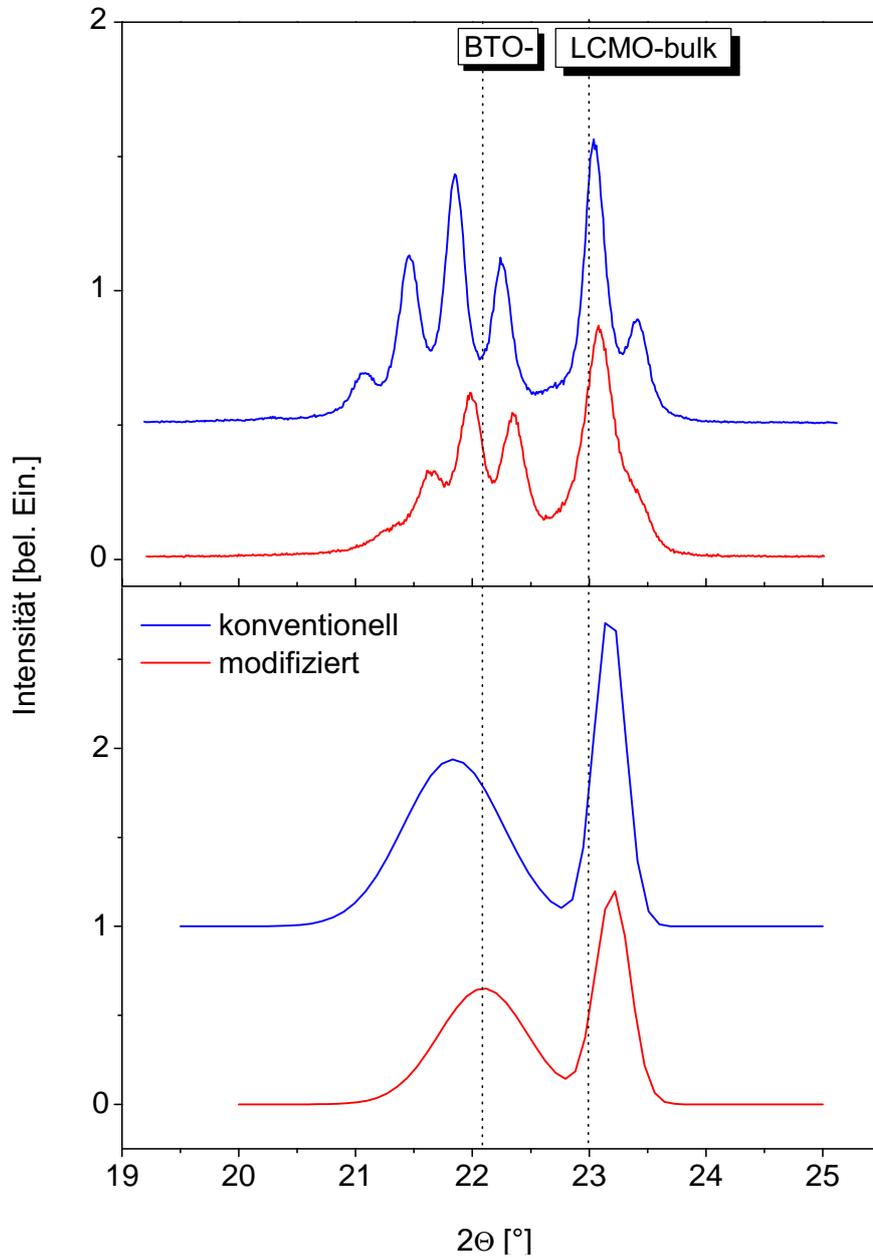


Abbildung 52: Vergleich der $\Theta - 2\Theta$ -Diffraktogramme des konventionellen (blau) und modifizierten Übergitters (rot) in der Nähe des Perowskit (001)-Reflexes (oben) und deren Einhüllende (unten).

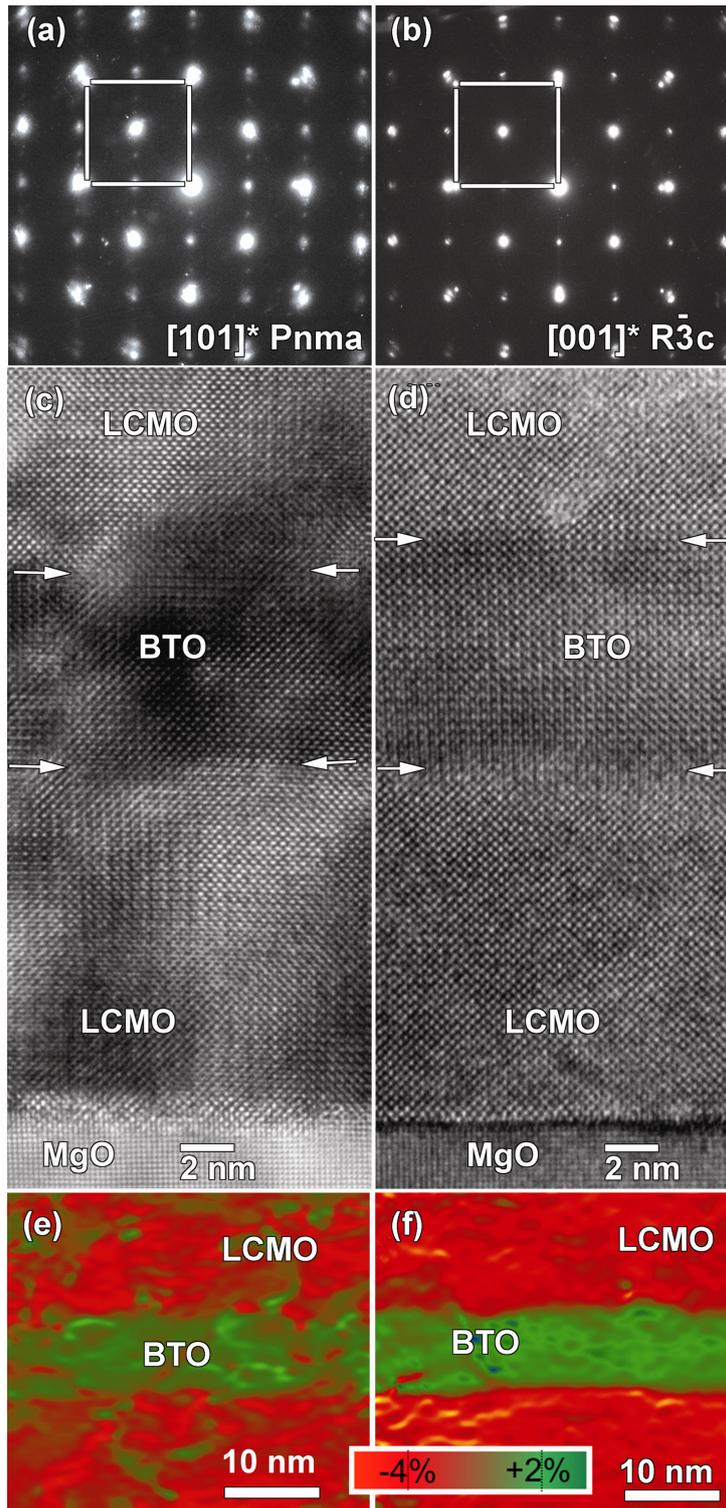


Abbildung 53: Zusammenfassung der TEM-Messungen, die für das konventionelle (links) und das modifizierte Übergitter (rechts) gemacht wurden. Elektronenbeugungsmuster (a-b), hoch aufgelöste TEM-Abbildungen (c-d) und Ergebnisse der GPA (e-f) [161].

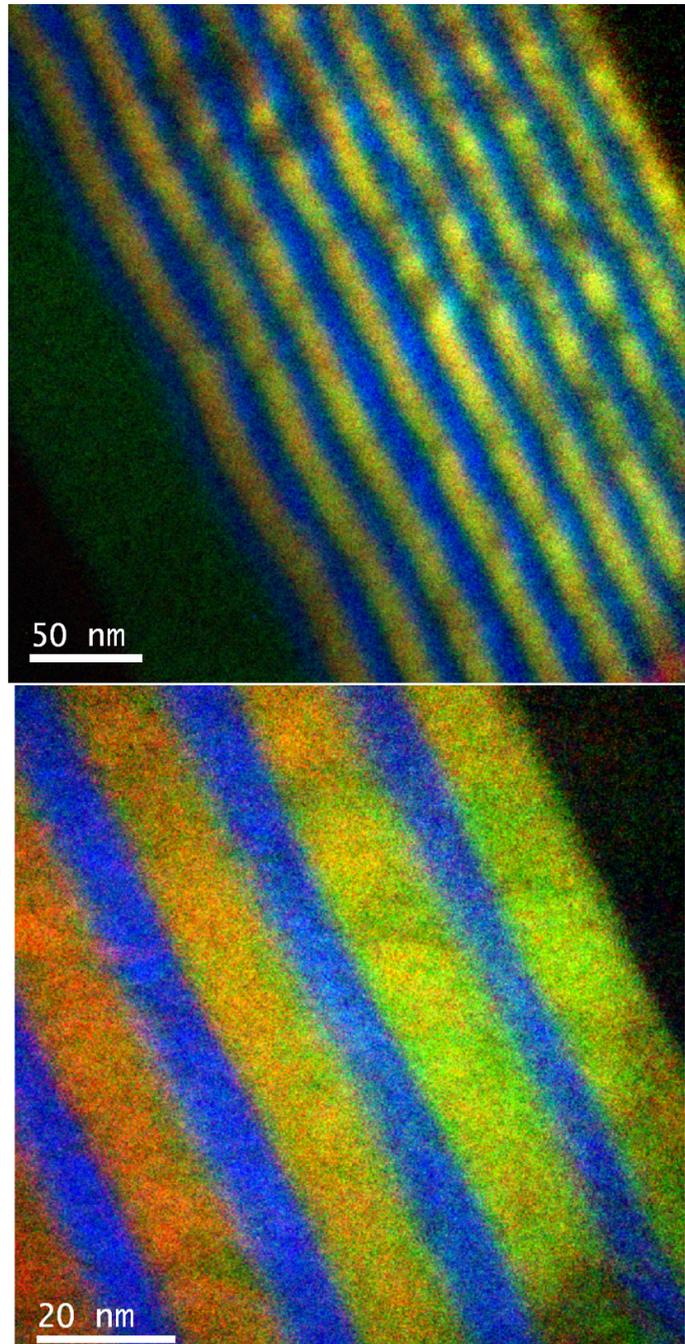


Abbildung 54: Farbkodierte Darstellungen der chemischen Struktur des modifizierten Übergitters, die mittels EFTEM aufgenommen wurde. Es sind Signale der Elemente Titan (blau), Mangan (rot) und Lanthan (grün) dargestellt.

bei $2\Theta = 22,05^\circ$). Der BTO-Reflex des modifizierten Übergitters ist gegenüber dem erwarteten Wert nicht verschoben.

In Abb.53 sind die Ergebnisse der Strukturanalyse, die anhand der TEM-Messungen gemacht wurden, für das konventionelle (links) und das modifizierte Übergitter (rechts) dargestellt. Die Muster der Elektronenbeugung zeigen deutlich unterschiedliche Symmetrie. Daraus ergibt sich ein Unterschied in der Struktur der LCMO-Lagen der beiden Übergitter. Für das konventionelle Übergitter (a) ergibt sich die orthorhombische Struktur (Pnma), während die Manganatlagen der modifizierten Probe eine rhomboedrische Struktur ($R\bar{3}c$) aufweisen. Die BTO-Lagen der Übergitter zeigen beide die typische P4mm-Struktur. Anhand der hoch aufgelösten TEM-Abbildungen (c-d) ist gut zu erkennen, dass die Übergitter sehr gut definierte Grenzflächen besitzen. Weiterhin kann den Aufnahmen entnommen werden, dass die Übergitter epitaktisch gewachsen sind. Farbkodierte Abbildungen der lokalen Abweichungen von einer mittleren Gitterkonstante ($a = 3,9\text{Å}$) sind mit der GPA-Methode erstellt worden und in (e-f) für die pseudokubische [001]-Richtung dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass die konventionelle Probe, was diese lokalen Verzerrungen angeht, inhomogen ist, während die modifizierte Probe einen sehr homogenen Verzerrungszustand aufweist. Für beide Proben ist jedoch deutlich die gegensätzliche Verzerrung der BTO- und Manganat-Lagen zu erkennen. Die Manganat-Lagen sind für beide Übergitter in [001]-Richtung stark negativ ($\epsilon = -4\%$) und die BTO-Lagen stark positiv ($\epsilon = -2\%$) gedehnt. Abb.54 zeigt die farbkodierte Darstellung der chemischen Struktur des modifizierten Übergitters in zwei Vergrößerungen. Es sind die gefilterten Signale der Elemente Titan (blau), Mangan (rot) und Lanthan (grün) dargestellt.

Magnetische Eigenschaften Der Vergleich der magnetischen Eigenschaften der beiden Übergitter ist in Abb.55 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung $\frac{M(T)}{M(15\text{K})}$ zeigt für beide Übergitter den flachen Verlauf, wie er auch für andere Proben mit kleinerer LCMO-Lagendicke beobachtet wurde (vergleiche Abb.39), die Curie-Temperatur ist hier jedoch größer. Sie beträgt $T_c^{kon} = 245\text{K}$ für das konventionelle und $T_c^{mod} = 253\text{K}$ für das modifizierte Übergitter. Die Hysteresekurven, die bei $T = 10\text{K}$ aufgenommen wurden, zeigen klar die größere Sättigungsmagnetisierung und die kleinere Koerzivität des modifizierten Übergitters. Dabei ist die Magnetisierung des modifizierten Übergitters $M^{mod}(H)$ auf das Volumen der gesamten

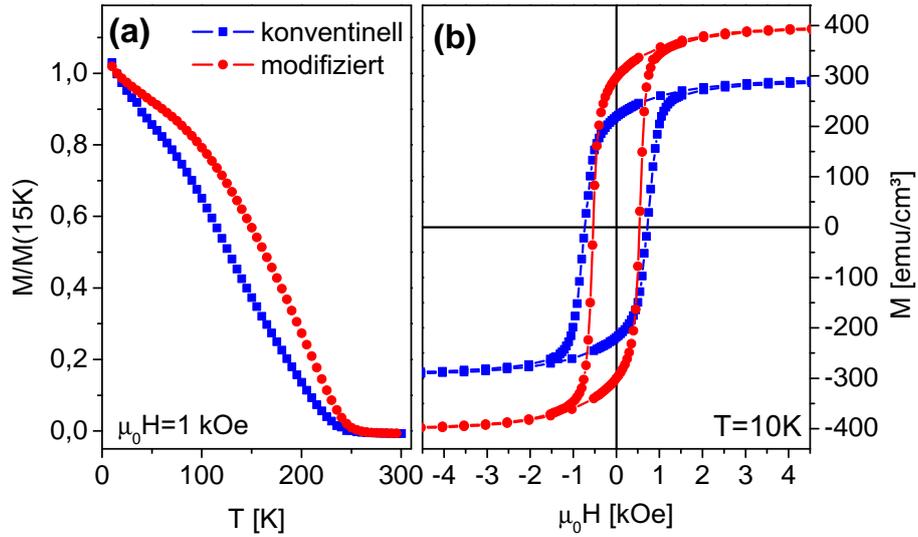


Abbildung 55: Normierte Magnetisierung als Funktion der Temperatur (links) und magnetische Hysterese bei $T = 10\text{K}$ (rechts) für das konventionelle (blau) und modifizierte (rot) Übergitter [161].

Manganatphase bezogen und nicht nur auf den LCMO-Anteil. Ein weiterer deutlicher Unterschied in den magnetischen Eigenschaften der beiden Übergitter ist die Abhängigkeit der Hysteresekurve vom Kühlfeld. In Abb.56 ist dieser Unterschied dargestellt. Im oberen Teil sind die Hysteresekurven für das konventionelle Übergitter zu sehen. In blau nochmals die Hysterese aus Abb.55, die nach dem Einkühlen der Probe im Feld $\mu_0 H = 5\text{T}$ (fc) gemessen wurde. In schwarz ist die Hysteresekurve dargestellt, die nach dem Einkühlen im Nullfeld (zfc) gemessen wurde. Es ist ein deutlicher Unterschied der Sättigungsmagnetisierungen zu erkennen. Für die zfc -Messung ist M_s kleiner, der Unterschied beträgt $\Delta M_s^{kon} = 35 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$. Das entspricht etwa 11% der Sättigungsmagnetisierung $M_s^{kon}(fc)$. Zusätzlich ist die Koerzitivität nach dem Einkühlen im Feld geringfügig kleiner. Die Hysteresekurven des modifizierten Übergitters im unteren Teil der Abb.56 zeigen einen kleineren Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung, $\Delta M_s^{mod} = 11,5 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$. Das entspricht weniger als 3% der Sättigungsmagnetisierung $M_s^{mod}(fc)$.

Dielektrische Eigenschaften Die Temperaturabhängigkeit der Kapazität $C_p(T)$ und des Dissipationsfaktors $\tan\delta(T)$ sind in Abb.57 für das konventionelle (links) und das modifizierte (rechts) Übergitter dargestellt. Es sind jeweils zwei Messungen aufgetragen. Eine Messung, die beim Abkühlen bei

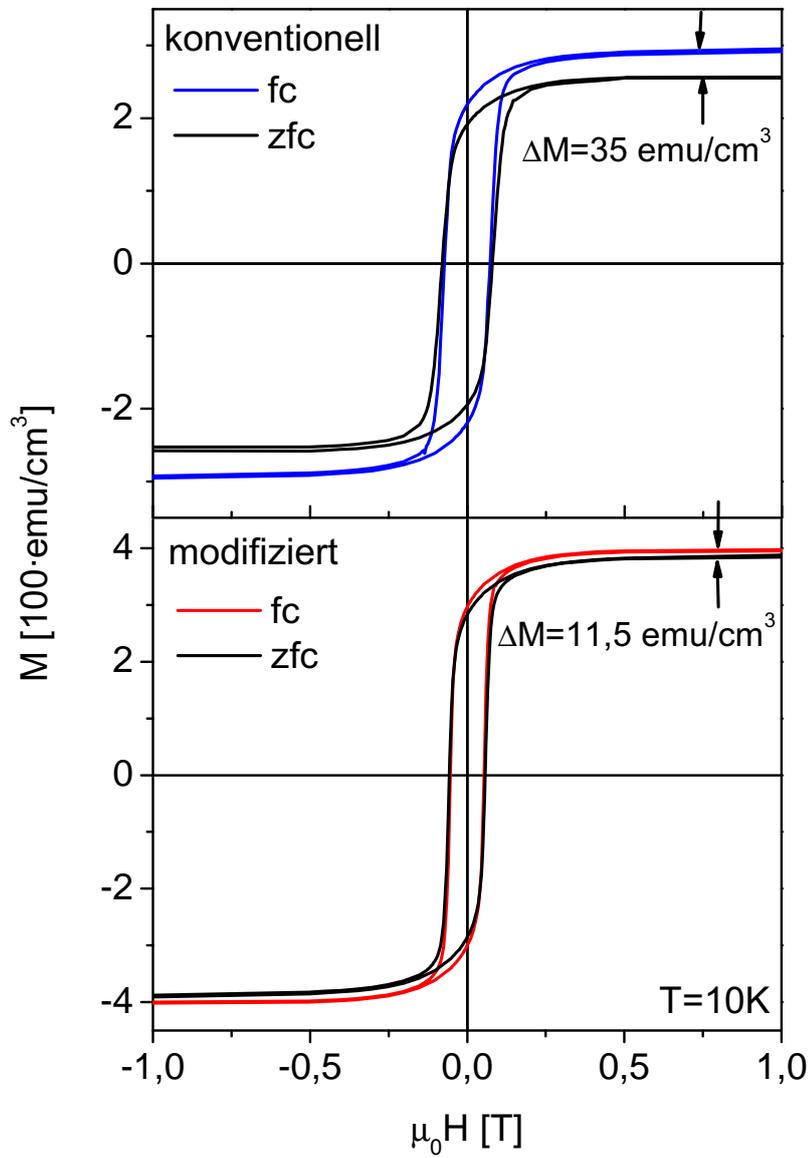


Abbildung 56: Magnetische Hysteresekurven des konventionellen (oben) und modifizierten Übergitters (unten) bei $T = 10 \text{ K}$, gemessen nach dem Einkühlen im Feld (fc) und nach dem Einkühlen im Nullfeld (zfc).

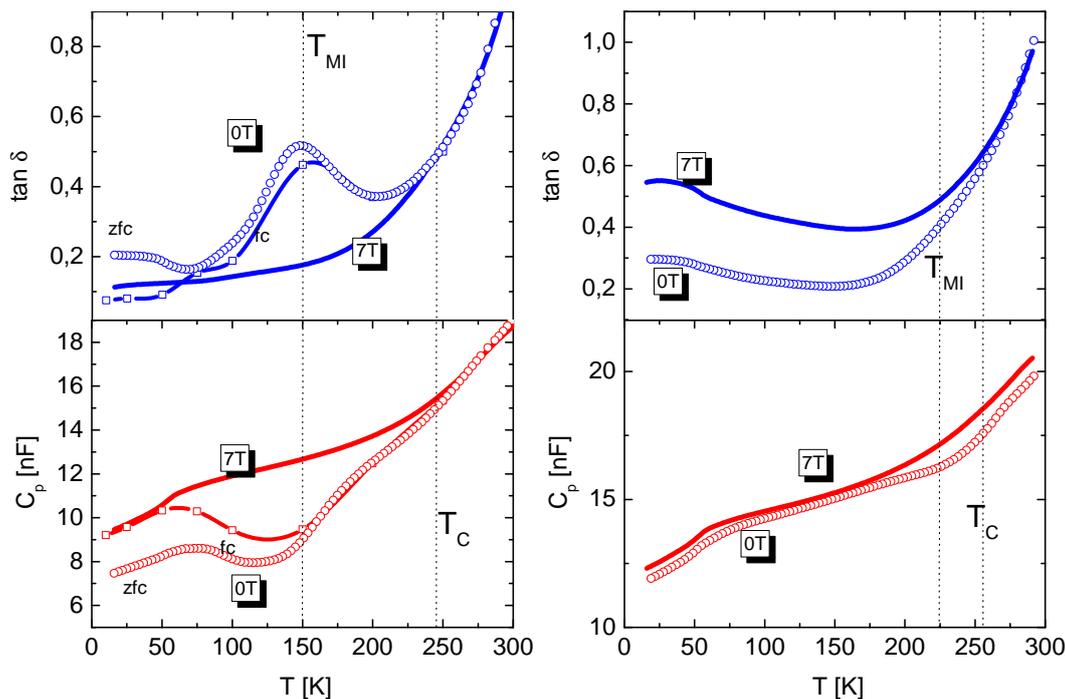


Abbildung 57: Kapazität $C_p(T)$ und Dissipationsfaktor $\tan \delta(T)$ des konventionellen (links) und des modifizierten Übergitters (rechts) als Funktion der Temperatur.

$\mu_0 H = 7 \text{ T}$ und eine, die beim Abkühlen bei $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ gemacht wurde (zfc). Für das konventionelle Übergitter sind zusätzlich noch einzelne Datenpunkte dargestellt, die aus den $C_p(H)$ -Messungen nach dem Einkühlen im Feld (fc) bei den entsprechenden Temperaturen entnommen wurden. Im Vergleich zur Kapazität $C_p(T)$ des Übergitters mit etwas dünneren LCMO-Lagen, siehe Abb.44, sind die Kapazitäten für beide Übergitter insgesamt wesentlich größer. Die Kapazität des modifizierten Übergitters $C_p^{mod}(T)$ ist gegenüber der des konventionellen $C_p^{kon}(T)$ für alle Temperaturen nur geringfügig größer, wenn die Messungen bei $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ verglichen werden. Die Temperaturabhängigkeit $C_p^{kon}(T)$ ist jedoch vergleichbar mit der aus Abb.44. Auch hier existiert das Minimum in der Kapazität knapp unterhalb T_{MI} , welches im Feld vollständig unterdrückt ist. Bei tiefen Temperaturen ist für $C_p^{kon}(T)$ ein klarer Unterschied zwischen (fc) und (zfc) zu erkennen. Nach dem Einkühlen im Feld ist die Kapazität für $T \leq 150 \text{ K}$ deutlich größer als nach dem Einkühlen im Nullfeld. Das Minimum in der Kapazität ist bei der zfc-Messung zu kleinerer Temperatur verschoben. Solch eine Abhängigkeit vom Kühlfeld existiert für das modifizierte Übergitter nicht. $C_p^{mod}(T)$ zeigt bei $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ auch eine

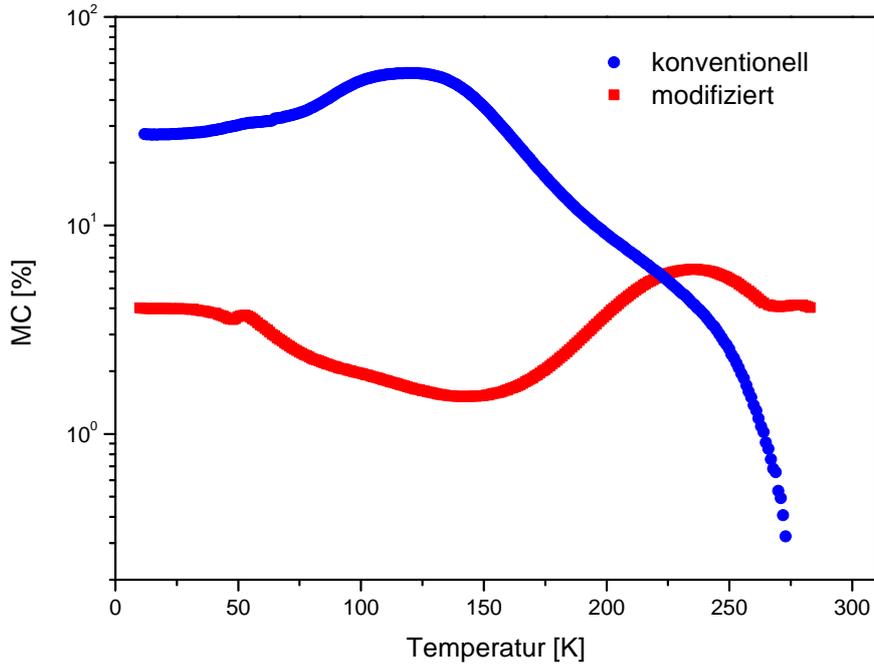


Abbildung 58: Vergleich der Magnetkapazitäten $MC(T)$ des konventionellen (blau) und des modifizierten Übergitters (rot) als Funktion der Temperatur.

Reduktion der Kapazität bei $T \approx T_{MI}$, jedoch weniger stark ausgeprägt. Das magnetische Feld hat nur einen moderaten Einfluss auf $C_p^{mod}(T)$, jedoch einen deutlichen Einfluss auf $\tan \delta^{mod}(T)$. Der Dissipationsfaktor des modifizierten Übergitters ist im Feld unterhalb der Curie-Temperatur wesentlich größer als im Nullfeld. Im Vergleich dazu zeigt $\tan \delta^{kon}(T)$ bei $T \approx T_{MI}$ ein Maximum, das für die zfc-Messung zu kleinerer Temperatur verschoben ist und im Feld vollständig unterdrückt wird. Bei tiefen Temperaturen zeigt $\tan \delta^{kon}(T)$ für die zfc-Messung einen leichten Anstieg und die Werte liegen über denen der Messung im Feld. In der fc-Messung ist $\tan \delta^{kon}$ unterhalb von $T \approx 60$ K kleiner als bei der Messung im Feld. Die aus den gemessenen Kapazitäten berechneten Magnetkapazitäten $MC^{kon}(T)$ und $MC^{mod}(T)$ sind in Abb.58 dargestellt. $MC^{kon}(T)$ steigt unterhalb von T_C stark an und erreicht einen maximalen Wert von $MC_{max}^{kon} = 54\%$. Bei tiefen Temperaturen geht die Magnetkapazität auf einen kleinen Wert $MC^{kon}(10 \text{ K}) = 27\%$ zurück. Für das modifizierte Übergitter ist die Magnetkapazität bei $T = T_{MI}$ am größten, die absoluten Werte liegen jedoch bei tiefen Temperaturen weit unter denen des konventionellen Übergitters. Nach Durchlaufen des Maximums steigt die Magnetkapazität bei tiefen Temperaturen nochmals auf einen Wert $MC(10 \text{ K}) = 4\%$ an.

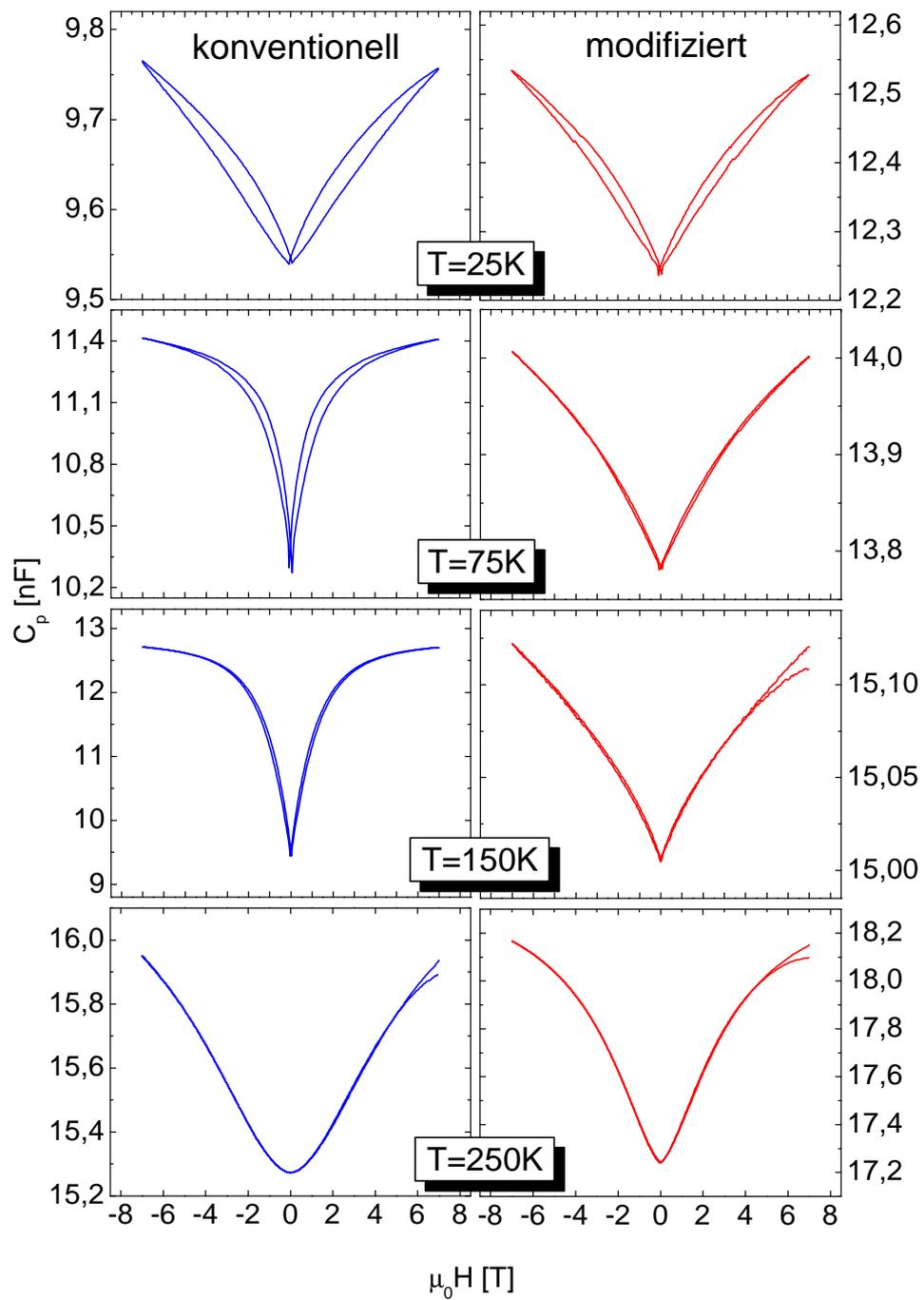


Abbildung 59: Vergleich der Kapazität $C_p(H)$ des konventionellen (links) und des modifizierten (rechts) Übergitters bei verschiedenen Temperaturen.

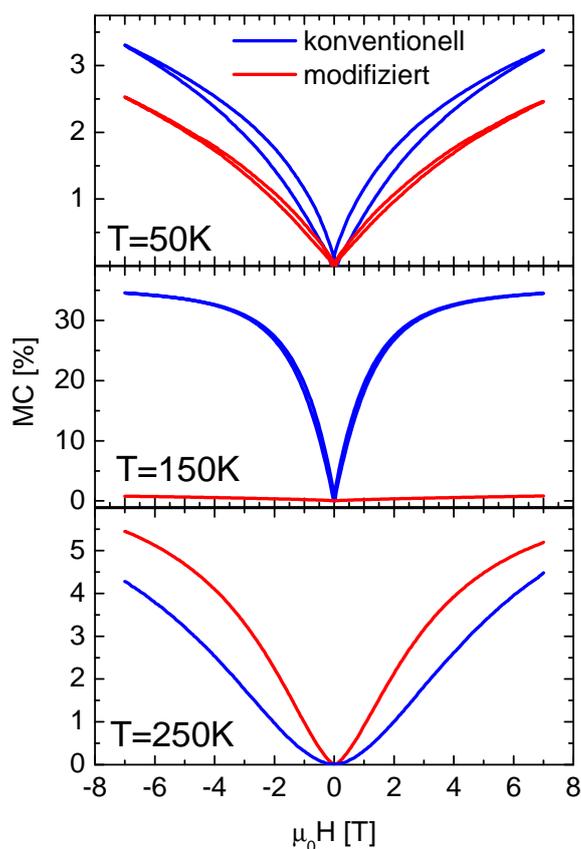


Abbildung 60: Vergleich der Magnetokapazität $MC(H)$ des konventionellen und des modifizierten Übergitters bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Der Vergleich der Feldabhängigkeit der Kapazität $C_p(H)$ des konventionellen und des modifizierten Übergitters ist in Abb.59 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei $T = 250\text{ K}$ ist für $C_p^{kon}(H)$ die übliche Parabelform bei kleinen Feldern zu erkennen. $C_p^{mod}(H)$ zeigt bei dieser Temperatur schon ansatzweise die V-Form, die auch bei kleineren Temperaturen für beide Proben vorhanden ist. Auffällig ist auch, dass eine Hysterese für $C_p^{kon}(H)$ schon für $T \leq 100\text{ K}$ deutlich vorhanden ist. Für das modifizierte Übergitter ist eine Hysterese erst für $T \leq 50\text{ K}$ zu beobachten.

Die Magnetokapazität der beiden Übergitter als Funktion des magnetischen Feldes ist in Abb.60 vergleichend für drei Temperaturen dargestellt. In blau ist die Magnetokapazität des konventionellen und in rot die des modifizierten Übergitters aufgetragen.

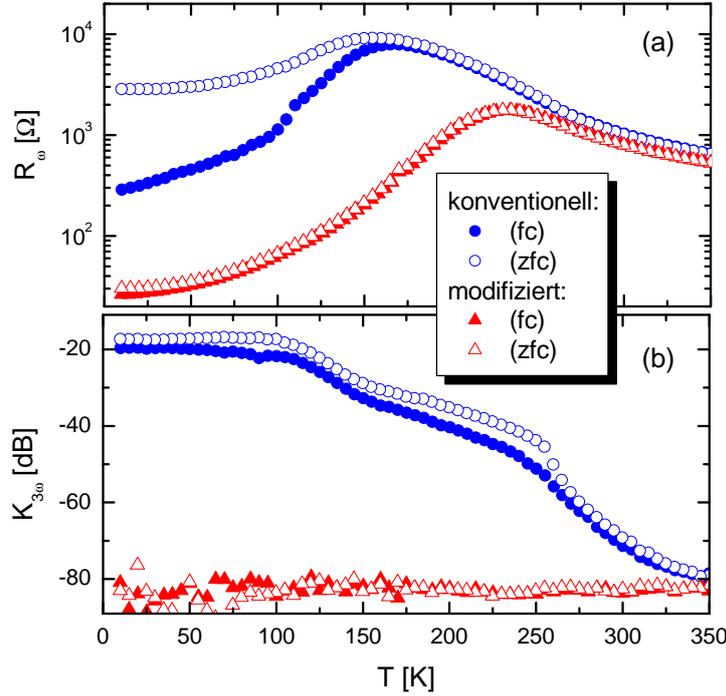


Abbildung 61: AC-Widerstand R_ω und Koeffizient der dritten Harmonischen $K_{3\omega}$ als Funktion der Temperatur. Für das konventionelle (blau) und das modifizierte Übergitter (rot) sind Messungen vergleichend dargestellt, die nach dem Einkühlen im Nullfeld (zfc) und im magnetischen Feld $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (fc) gemacht worden sind.

Elektrischer Transport Der elektrische Transport wurde mit einer Anregungsfrequenz $f_{AC} = 17 \text{ Hz}$ und einem Anregungsstrom der Amplitude $\hat{I} = 10 \mu\text{A}$ gemessen. In Abb.61 sind der AC-Widerstand $R_\omega = \frac{\hat{U}_\omega}{\hat{I}}$ und der Koeffizient der dritten Harmonischen $K_{3\omega} = \frac{\hat{U}_{3\omega}}{\hat{U}_\omega}$ für beide Übergitter als Funktion der Temperatur dargestellt. Das konventionelle Übergitter (blau) zeigt für $R_\omega^{konv}(T)$ eine ausgeprägte Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte. Nach dem Einkühlen im Nullfeld (zfc) ist R_ω^{konv} bei tiefen Temperaturen wesentlich kleiner als nach dem Einkühlen im Feld $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (fc). Die beiden Messungen zeigen zudem unterschiedliche Temperaturen des Metall-Isolator Übergangs. Die Übergangstemperatur liegt für die fc-Messung bei $T_{MI}^{konv}(fc) \approx 150 \text{ K}$ und für die zfc-Messung bei $T_{MI}^{konv}(zfc) \approx 165 \text{ K}$. Damit liegen beide Übergangstemperaturen deutlich unterhalb des magnetischen Übergangs ($T_c^{konv} - T_{MI}^{konv}(fc) = 77 \text{ K}$). Das modifizierte Übergitter zeigt keinen Unterschied zwischen der fc- und zfc-Messung. Die Übergangstemperatur ist

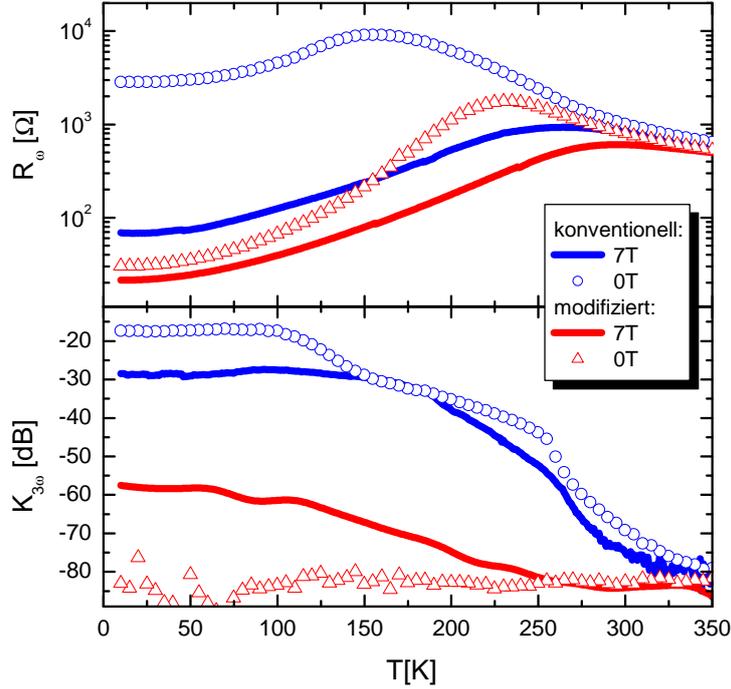


Abbildung 62: AC-Widerstand R_ω und Koeffizient der dritten Harmonischen $K_{3\omega}$ als Funktion der Temperatur. Für das konventionelle (blau) und das modifizierte Übergitter (rot) sind Messungen vergleichend dargestellt, die im Nullfeld (0T) und im magnetischen Feld $\mu_0 H = 7$ T gemacht worden sind.

$T_{MI}^{mod} = 231$ K und damit geringfügig niedriger als die Curietemperatur ($T_c^{mod} - T_{MI}^{mod} = 22$ K). Der Widerstandsverlauf gleicht oberhalb T_c^{mod} dem des konventionellen Übergitters. Unterhalb der Curietemperatur ist $R_\omega^{mod}(T)$ wesentlich kleiner als $R_\omega^{konv}(T)$. Bei $T = 10$ K ist $R_\omega^{mod}(T)$ im Fall der fc-Messung eine und im Fall der zfc-Messung zwei Größenordnungen kleiner als $R_\omega^{konv}(T)$. Der nichtlineare Koeffizient $K_{3\omega}(T)$ zeigt einen noch drastischeren Unterschied in den Transporteigenschaften der beiden Übergitter. Für das modifizierte Übergitter ist $K_{3\omega}^{mod} \approx -80$ dB und temperaturunabhängig. Es ist keine Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte zu erkennen. Für das konventionelle Übergitter steigt der Koeffizient von $K_{3\omega}^{konv}(350 \text{ K}) \approx -80$ dB auf einen Wert $K_{3\omega}^{konv}(100 \text{ K}) \approx -20$ dB und ist dann nahezu temperaturunabhängig. Für das konventionelle Übergitter ist nur eine geringfügige Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte zu erkennen: $K_{3\omega}^{konv}(fc)$ ist unterhalb T_c^{konv} etwa 2 – 5 dB kleiner als $K_{3\omega}^{konv}(zfc)$.

Ein Vergleich der zfc-Messungen mit den Messungen, die im magnetischen

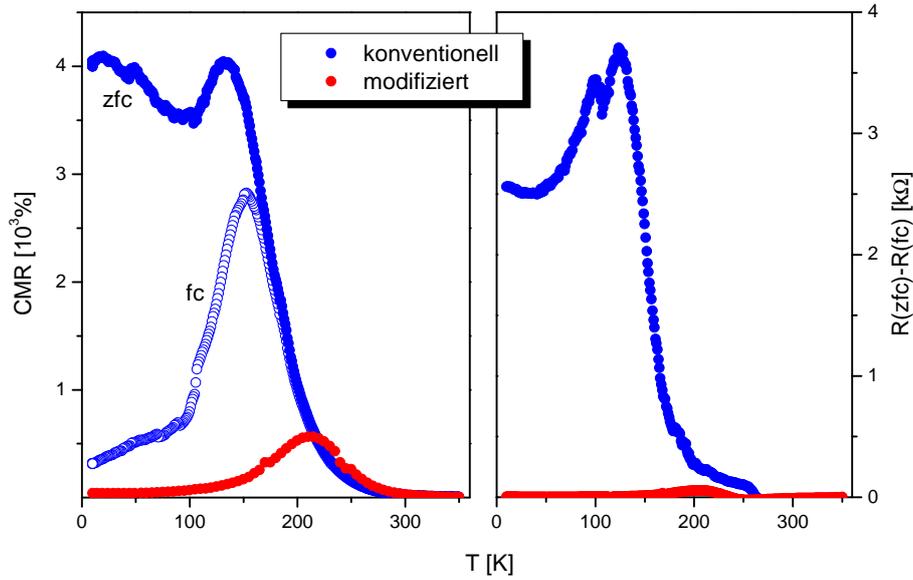


Abbildung 63: Magnetowiderstand CMR (links) und die Differenz zwischen fc- und zfc-Widerstand (rechts) des konventionellen (blau) und des modifizierten Übergitters (rot) als Funktion der Temperatur.

Feld $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ gemacht worden sind, ist in Abb.62 dargestellt. Für das konventionelle Übergitter (blau) ist ein starker Einfluss des magnetischen Feldes auf $R_{\omega}^{konv}(T)$ nicht nur in der Nähe von $T_{MI}^{konv} \approx 150 \text{ K}$, sondern auch bei tiefen Temperaturen zu erkennen. Für das modifizierte Übergitter (rot) ist der Einfluss des magnetischen Feldes im Wesentlichen auf Temperaturen um $T_{MI}^{mod} \approx 230 \text{ K}$ beschränkt. Für den Koeffizienten der dritten Harmonischen $K_{3\omega}$ gilt das nicht. $K_{3\omega}^{mod}(T)$ steigt im Feld unterhalb $T_c^{mod} \approx 250 \text{ K}$ kontinuierlich an und ist bei $T = 10 \text{ K}$ mehr als 20 dB größer als bei der zfc-Messung. $K_{3\omega}^{konv}(T)$ ist im Feld vor allem bei tiefen Temperaturen wesentlich kleiner als für die zfc-Messung. Der Bereich, in dem ein temperaturunabhängiger Verlauf zu erkennen ist, erstreckt sich bei der Messung im Feld bis zu einer höheren Temperatur $T \approx 150 \text{ K}$. In diesem Temperaturbereich ist $K_{3\omega}^{konv}(T)$ im Feld sogar geringfügig größer als bei der zfc-Messung.

In Abb.63 ist links der Magnetowiderstand $\frac{R_{\omega}(7T) - R_{\omega}(0T)}{R_{\omega}(7T)}$ (CMR) und rechts die Differenz zwischen zfc- und fc-Widerstand, $R_{\omega}(zfc) - R_{\omega}(fc)$, als Funktion der Temperatur dargestellt. Der CMR steigt für beide Übergitter mit sinkender Temperatur stark an. Für das modifizierte Übergitter (rot) erreicht der Magnetowiderstand bei $T \approx 220 \text{ K}$ einen maximalen Wert $CMR^{mod}(220 \text{ K}) \approx 550\%$ und geht dann stark zurück. Bei tiefen Temperaturen ($T = 10 \text{ K}$) ist aller-

dings ein endlicher Wert $CMR^{mod}(220\text{ K}) \approx 60\%$ zu beobachten. Für das konventionelle Übergitter (blau) sind zwei Kurven gezeigt. Die erste bezieht sich auf den Widerstand der fc-Messung (offene Symbole) und die zweite auf die zfc-Messung (geschlossene Symbole). Ein Unterschied ist deutlich unterhalb $T \approx 150\text{ K}$ zu erkennen, wo der fc-CMR sein Maximum $CMR_{fc}^{konv}(150\text{ K}) \approx 2800\%$ erreicht. Der zfc-CMR steigt weiter an und erreicht ein Maximum $CMR_{zfc}^{konv}(140\text{ K}) \approx 4000\%$ und bleibt dann auf diesem hohen Niveau. Eine Differenz zwischen zfc- und fc-Widerstand ist für beide Proben vorhanden. Für das modifizierte Übergitter ist der Unterschied allerdings vernachlässigbar klein ($\Delta R < 60\ \Omega$). Für das konventionelle Übergitter steigt die Differenz unterhalb $T \approx 260\text{ K}$ deutlich an und zeigt dann einen ähnlichen Verlauf, wie der zfc-CMR.

5.7 Archetypen

Neben den LCMO-BTO Übergittern wurden zum Vergleich zwei Proben hergestellt, die eine vereinfachte Geometrie besitzen und in denen, im Gegensatz zum ferroelektrischen BTO, ein einfaches Oxid als Dielektrikum verwendet wurde. Diese Archetypen sind doppelagige Heterostrukturen mit einer etwa 50 nm dicken Lage LCMO und einer 8 nm dicken Lage Aluminiumoxid. Die Archetypen unterscheiden sich nur durch die Dotierung des LCMO. Für Archetyp Nr.1 wurde, wie bei den Übergittern, $\text{La}_{\frac{2}{3}}\text{Ca}_{\frac{1}{3}}\text{MnO}_3$ und für Archetyp Nr.2 $\text{La}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{MnO}_3$ deponiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Kapazität $C_p(T)$ und des Dissipationsfaktors $\tan \delta(T)$ der Archetypen ist in Abb.64 dargestellt. Zusätzlich ist jeweils der elektrische Gleichstromwiderstand $R(T)$ gezeigt. Archetyp Nr.1 (links) zeigt für $T < 150\text{ K}$ keine signifikante Feldabhängigkeit sowohl in der Kapazität als auch im Dissipationsfaktor. Oberhalb dieser Temperatur ist die Kapazität bei $\mu_0 H = 7\text{ T}$ größer und $\tan \delta(T)$ kleiner als im Nullfeld. $\tan \delta(T)$ steigt zu hohen Temperaturen hin an, wie es auch bei den Übergittern beobachtet wird. $C_p(T)$ zeigt im Nullfeld ein Minimum deutlich oberhalb von T_{MI} , welches bei $\mu_0 H = 7\text{ T}$ zu höherer Temperatur verschoben und weniger stark ausgeprägt ist. Archetyp Nr.2 (rechts) zeigt eine Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Größen, die den Messungen an den Übergittern mittlerer LCMO-Lagendicke sehr ähnlich ist. Ein deutlich ausgeprägtes Maximum in $\tan \delta(T)$ und ein Minimum in $C_p(T)$ in der Nähe von T_{MI} , die beide durch das magne-

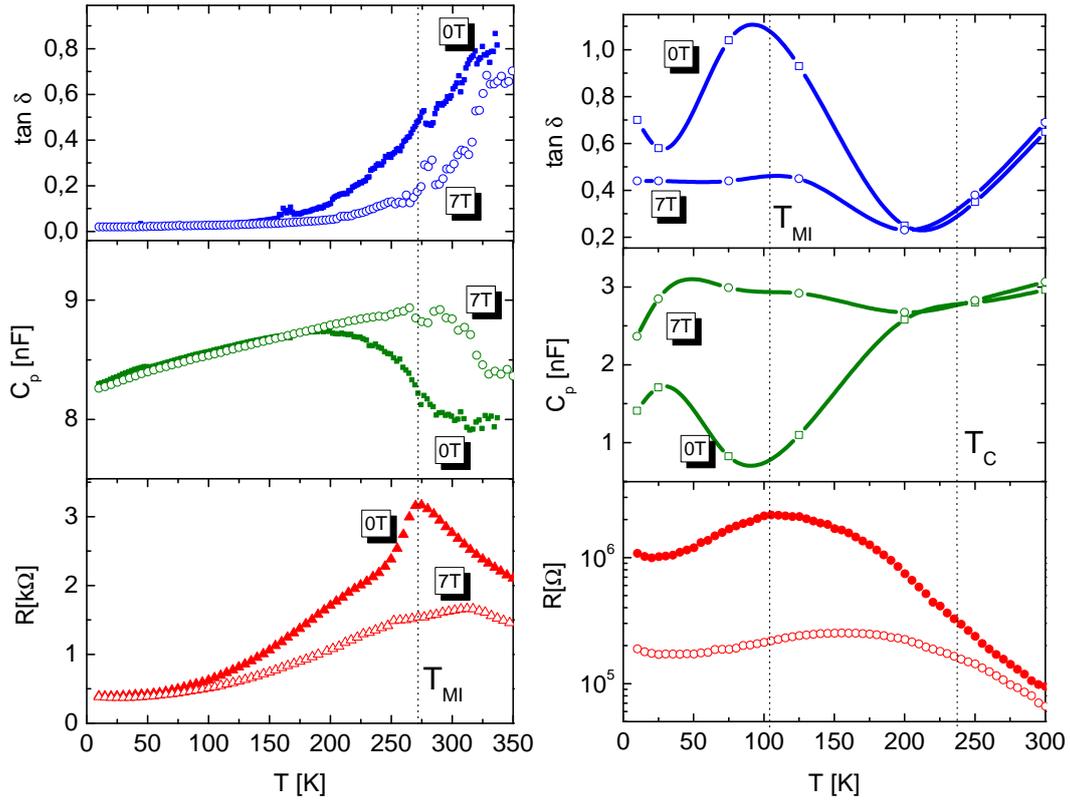


Abbildung 64: Kapazität und Dissipationsfaktor, von Archetyp Nr.1 mit der Dotierung $x = \frac{1}{3}$ (links) und Archetyp Nr.2 mit der Dotierung $x = 0,45$ (rechts), als Funktion der Temperatur.

tische Feld unterdrückt werden.

Abb.65 zeigt die Feldabhängigkeit der Kapazität $C_P(H)$ des Archetyp Nr.2 bei verschiedenen Temperaturen. Wie bei den Übergittern ist hier die V-Form unterhalb der Curietemperatur zu erkennen. Eine Hysterese existiert für $T \leq 125$ K. Bei tiefen Temperaturen ist zudem ein deutlicher Kleinfeldereffekt zu erkennen und die Umkehrpunkte der Messung bei $T = 10$ K liegen exakt bei der magnetischen Koerzitivfeldstärke.

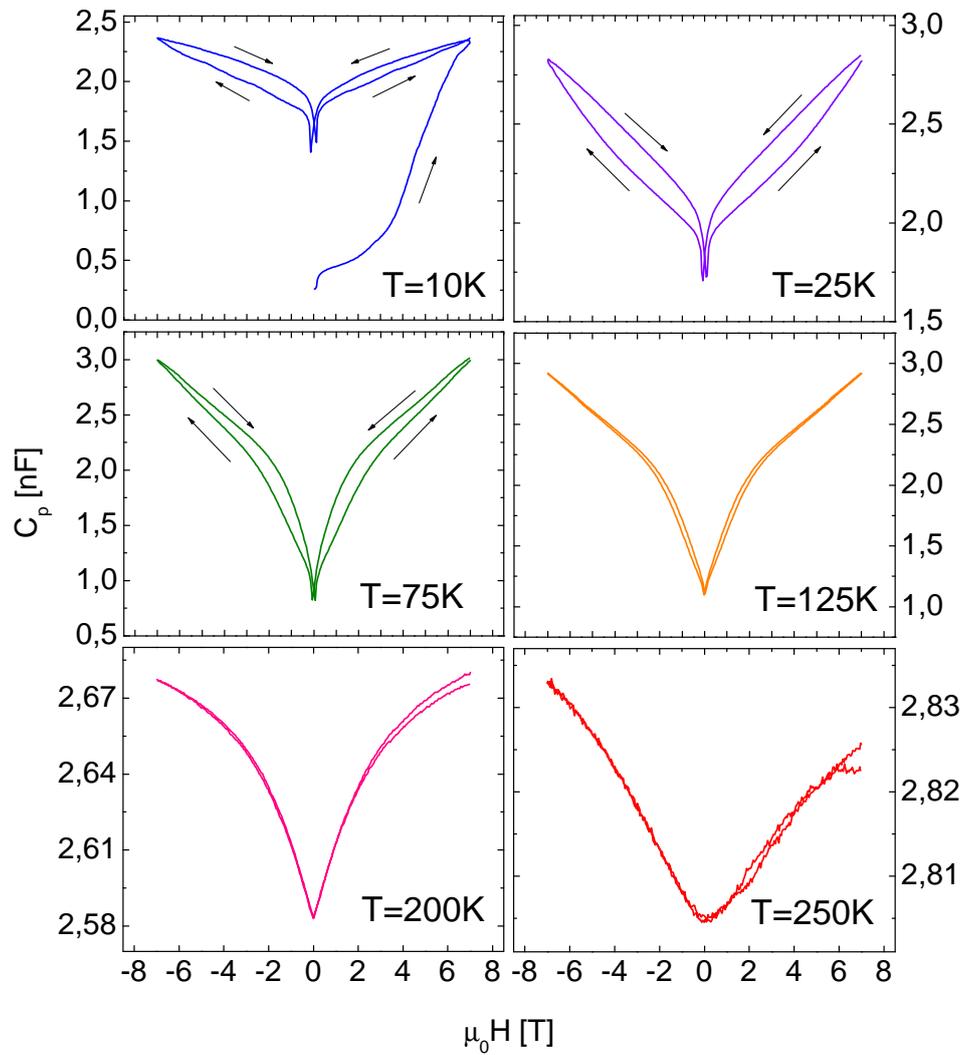


Abbildung 65: Feldabhängigkeit der Kapazität $C_P(H)$ des Archetyp Nr.2 bei verschiedenen Temperaturen.

6 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, magnetoelektrische Eigenschaften von LCMO-BTO Übergittern zu untersuchen. Messungen der Magnetokapazität zeigen dabei eine Kopplung der dielektrischen Polarisierbarkeit an ein äußeres magnetisches Feld: $C(H) = \varepsilon(H) \frac{A}{d}$. Dabei kann vorausgesetzt werden, dass diese Kopplung in einem Kompositum nur über die Grenzfläche erfolgen kann. Prinzipiell sind zwei Kopplungen denkbar: Erstens eine rein elastische Kopplung, bei der die magnetostriktive oder piezomagnetische Phase im magnetischen Feld eine elastische Spannung hervorruft, die in der piezoelektrischen Phase eine Polarisierung induziert (siehe Kapitel 1.4.3). Zweitens eine rein elektronische Kopplung, bei der eine durch das magnetische Feld induzierte Delokalisierung der Mn_{e_g} -Zustände an der Grenzfläche die Abschirmung des Entpolarisationsfeldes begünstigt und damit die Polarisierung der ferroelektrischen Phase beeinflusst. Bei der elastischen Kopplung werden also die mechanischen Randbedingungen und bei der elektronischen Kopplung die elektrischen Randbedingungen des BTO durch ein magnetisches Feld beeinflusst. Die Komplexität der beiden Materialien LCMO und BTO lässt jedoch eine Trennung der elastischen und elektrischen Phänomene nicht zu. Im Fall von Jahn-Teller-Systemen wurde gezeigt, dass strukturelle Relaxationen direkt mit den elektronischen Korrelationen verknüpft sind [162].

Neben einer Kopplung über die Grenzfläche besteht die Möglichkeit, dass die Grenzfläche selbst oder aber eine schmale Grenzflächenregion multiferroische oder magnetoelektrische Eigenschaften besitzt und der Rest des Kompositums nur die mechanischen und elektrischen Randbedingungen für diese besonderen Eigenschaften bereitstellt. So diskutieren Rondinelli et al. [163], dass aufgrund spinabhängiger Abschirmung einer Grenzflächenpolarisation jeder FM/FE-Grenzfläche ein multiferroischer Zustand zugeordnet werden muß. Des Weiteren ist an den Übergittergrenzflächen eine Durchmischung der beiden Phasen durch die Diffusion von Ionen nicht auszuschließen. In LCMO-BTO-Übergittern kann diese dünne Grenzschicht aus LCMO:BTO ein magnetoelektrisches Material darstellen. Aber auch ohne chemische Durchmischung kann eine Grenzflächenschicht möglich sein. So kann die in Kapitel 2.3 diskutierte Ladungsträgerverarmung an der Grenzfläche im LCMO zu einer magnetisch und elektrisch inhomogenen Grenzschicht führen, deren magnetoelektrische Eigenschaften diskutiert werden können.

Diese einleitende Darstellung möglicher magnetoelektrischer Effekte zeigt ganz deutlich, dass, vollkommen unabhängig von der Art der Kopplung, die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen für die Eigenschaften des Materials von entscheidender Bedeutung ist. Dabei sollte der Begriff der Grenzfläche nicht nur auf *die* eine Phasengrenze zwischen zwei Materialien beschränkt werden. Vielmehr gibt es neben dieser chemischen auch eine elektronische und eine elastische Grenzfläche. Zudem können diese Grenzflächen unscharf sein, so dass von Grenzschichten oder Grenzflächenregionen gesprochen werden muß. Im Folgenden soll die Möglichkeit einer magnetoelektrischen Kopplung anhand der in Kapitel 5 vorgestellten experimentellen Ergebnissen, die an den LCMO-BTO-Übergittern und den sogenannten Archetyp-Proben erzielt wurden, und anhand der Maxwell-Wagner-Simulationen diskutiert werden.

Maxwell-Wagner Den Ausgangspunkt der Diskussion stellen die Erkenntnisse dar, die im Zusammenhang mit dem Maxwell-Wagner Schaltbild gewonnen werden konnten. Das Maxwell-Wagner Ersatzschaltbild beschreibt das dielektrische Antwortverhalten eines inhomogenen Dielektrikums (in diesem Fall LCMO, BTO und evtl. vorhandene Grenzschichten) auf eine harmonische Anregung. In Abb.15 zeigt sich, dass eine klare Aussage über die dielektrischen Eigenschaften des BTO nur dann getroffen werden kann, wenn der elektrische Widerstand dieser Phase sehr viel größer ist als der des LCMO. Anders ausgedrückt, kann die Messung immer nur die Kapazität der Phase mit dem größten Widerstand darstellen. Diesen Zusammenhang stellt z.B. die blaue Graphenschar in Abb.15 dar: Selbst bedeutende Variationen der Kapazität C_2 spiegeln sich bei einem Widerstandsverhältnis $\frac{R_1}{R_2} > 10^1$ nicht in einer Variation der beobachteten dielektrischen Konstante ϵ' oder des Dissipationsfaktors $\tan \delta$ wider. Eine Variation der Kapazität C_1 hingegen, zieht bei diesem Widerstandsverhältnis eine deutliche Variation der zu beobachtenden Größen nach sich, wie an der roten Graphenschar zu erkennen ist. Ein Widerstandsverhältnis $\frac{R_{BTO}}{R_{LCMO}} \gg 1$ kann unter anderem bei tiefen Temperaturen erwartet werden, wenn die LCMO-Phase einen Metall-Isolator-Übergang durchlaufen hat. Haben die zwei Phasen einen Widerstand in vergleichbarer Größe, führen schon kleine Änderungen des Widerstandsverhältnisses zu großen Änderungen des dielektrischen Antwortverhaltens. Dieser als Maxwell-Wagner-Effekt bezeichnete Einfluss des Widerstandsverhältnisses auf die dielektrischen Eigenschaften ist in Abb.18 dargestellt. Bei den LCMO-BTO-Übergittern tritt der Maxwell-

Wagner-Effekt in extremer Weise zutage, wenn die LCMO-Lagen sehr dünn sind und keinen Metall-Isolator-Übergang mehr zeigen sondern ein rein isolierendes Verhalten. Vergleicht man die Ergebnisse der dielektrischen Messungen an dem $[\text{LCMO}_{15}\text{BTO}_{20}]_{10}$ -Übergitter, die in Kap.5.3 vorgestellt wurden, mit den Maxwell-Wagner Simulationen, kann der riesige magnetokapazitive Effekt somit auf ein Widerstandsverhältnis im Bereich $10^{-1} < \frac{R_{\text{BTO}}}{R_{\text{LCMO}}} < 10^1$ und dessen starke Abhängigkeit vom äußeren magnetischen Feld zurückgeführt werden. Aufgrund des sehr großen Widerstandes der LCMO-Phase bei tiefen Temperaturen tritt hier der Fall ein, dass die Spannung nicht mehr zum größten Teil am BTO abfällt sondern auch am gesamten Kompositum. Bei den in Abb.41 dargestellten Messungen geht es sogar soweit, dass die koplanare Kondensatorstruktur nicht mehr die gewünschte Funktion erfüllt und somit unterhalb $T \approx 60 \text{ K}$ nur noch die Kapazität der Zuleitungen gemessen wird. Im magnetischen Feld gewinnt die LCMO-Phase aufgrund des ausgeprägten Magnetowiderstandes bei tiefen Temperaturen wieder etwas an Leitfähigkeit, und es kann eine kleine Kapazität gemessen werden. Der riesige magnetokapazitive Effekt ist im Prinzip nur durch die kleinste zu messende Kapazität begrenzt, d.h. der Effekt würde noch viel größer ausfallen, wenn die Kapazität der Zuleitungen kleiner wäre.

Der zu erwartende Einfluss eines Metall-Isolator-Übergangs auf die Temperaturabhängigkeit einer dielektrischen Messung ist in Abb.19 dargestellt. Die Charakteristika dieser Simulation, ein Minimum in ε' und ein Maximum in $\tan \delta$ bei der Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs der LCMO-Phase, sind auch in den Messungen einiger LCMO-BTO-Übergitter zu erkennen. So zeigt die Abb.44, dass bei mittlerer LCMO-Lagendicke der Maxwell-Wagner-Effekt deutlich hervortritt. Andererseits gibt es aber bei tiefen Temperaturen deutliche Abweichungen von dem erwarteten Verhalten. Hier erreicht die Magnetokapazität erstaunlich große Werte, $MC(10 \text{ K}) > 120\%$, obwohl die Simulation eine verschwindende Magnetokapazität erwarten lässt. Wie oben bereits angesprochen, ist in diesem Temperaturbereich jedoch eine sinnvolle Aussage über die dielektrischen Eigenschaften des BTO möglich und die Magnetokapazität bei tiefen Temperaturen könnte einer magnetoelektrischen Kopplung zugeschrieben werden. Dabei kommt die Frage auf, welche Art der magnetoelektrischen Kopplung diese große Magnetokapazität verursacht. Wird der Kleinfeldeffekt betrachtet, der in Abb.47 dargestellt ist, fällt auf, dass dieser von der Orientierung der Probe im äußeren magnetischen Feld abhängig ist.

Der Vergleich mit der magnetischen Hysteresekurve zeigt hier einen deutlichen Effekt der magnetischen Domänen, denn die Minima in $C_p(H)$ liegen bei $\pm H_c$. Die Kapazität hat bei kleinen Feldern eine Form, die in etwa proportional zum Quadrat der Magnetisierung ist. Das spricht für einen magnetostriktiven Effekt und somit für eine elastische Kopplung. Magnetostriktion kann aber nur bis zur Sättigungsmagnetisierung eine Rolle spielen. Der größte Teil der Magnetokapazität muß eine andere Ursache haben. Dabei stellt der piezomagnetische Effekt, wie er in antiferromagnetischen Materialien beobachtet wird, eine Möglichkeit dar. Gegen eine elastische Kopplung in der Kombination piezomagnetisch-piezoelektrisch spricht die Tatsache, dass in der Übergittergeometrie eine große Dehnung des Films vom Substrat verhindert wird. Dieser in der Literatur als das Festklemmen des Films (im Englischen: clamping) bezeichnete Umstand schränkt die Ausdehnung oder Kontraktion in der Filmebene stark ein. Die Größe der mechanischen Rückstellkraft ist dabei proportional zu der Dicke des Substrates und sollte bei dem hier gegebenen Verhältniss der Schichtdicke zur Substratdicke $\frac{d_{Schicht}}{d_{Substrat}} < 5 \cdot 10^{-4}$ zu einem starken Festklemmen führen. Aus diesem Grund kann die rein elastische Kopplung als Ursache für die große Magnetokapazität weitgehend ausgeschlossen werden.

Magnetische Eigenschaften Die magnetischen Eigenschaften der LCMO-BTO-Übergitter sind, im Rahmen der Studien, die über dünne Manganatschichten veröffentlicht wurden, sehr gut zu verstehen. Wie in Kapitel 2.1.3 dargestellt, wird die Magnetisierung einerseits durch elastische Spannungen, oder besser der daraus resultierenden Dehnung der dünnen Lagen, und andererseits durch die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen beeinflusst. Kohärente Grenzflächen und isomorphes Wachstum vorausgesetzt, ist die pseudokubische Gitterkonstante in der Ebene der Übergitter für beide Komponenten LCMO und BTO gleich. Somit erfahren die LCMO-Lagen eine biaxiale Zugspannung und die BTO-Lagen eine biaxiale Kompressionsspannung. Die Dehnung der LCMO-Lagen ist dann umgekehrt proportional zu der Dicke der BTO-Lagen. Aus diesem Grund sollte die Magnetisierung der LCMO-Phase bei gleicher Dicke der LCMO-Lagen abhängig von der Dicke der BTO-Lagen d_{BTO} sein. In Abb.37 ist auf der rechten Seite genau dieser Zusammenhang gut zu erkennen. Wie in der Literatur diskutiert, gibt es jedoch zusätzlich einen stark ausgeprägten Einfluss der Grenzflächen auf die magnetischen Eigenschaften. Er führt dazu, dass ab einer unteren kritischen LCMO-Lagendicke, d_{krit}^{mag} ,

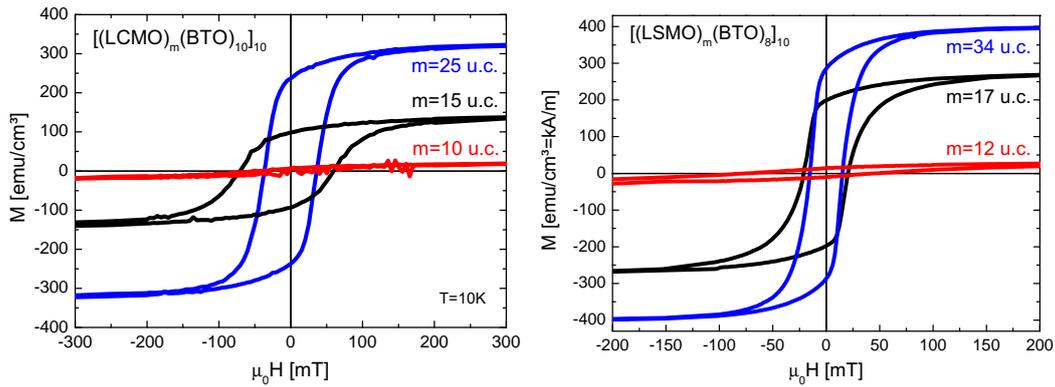


Abbildung 66: Vergleich der kritischen Manganat-Schichtdicke, unterhalb der keine magnetische Hysteresekurve an LCMO-BTO- (links) und LSMO-BTO-Übergittern (rechts) mehr zu beobachten ist.

die ferromagnetischen Eigenschaften vollständig verschwinden. In Abb.66 ist dieser Trend auf der linken Seite für LCMO-BTO Übergitter dargestellt. Bei $T = 10\text{ K}$ ist für $m = 15\text{ u.c.}$ noch eine Hysterese zu beobachten, die Probe mit $m = 10\text{ u.c.}$ ist dagegen nur noch sehr schwach ferromagnetisch; die kritische Dicke beträgt $d_{krit}^{mag} = 8\text{ u.c.}$. Um zu verifizieren, dass dieses Ergebnis nicht allein durch die größere Verspannung dünnerer Lagen verursacht wird, wurden zum Vergleich $\text{La}_2\text{Sr}_3\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ -Übergitter hergestellt. Diese sollten aufgrund der kleineren Gitterfehlanpassung zwischen LSMO und BTO im Vergleich zu LCMO-BTO eine weniger stark gedehnte Manganatphase aufweisen. Wie in Abb.66 auf der rechten Seite deutlich zu erkennen ist, hat dies jedoch keinen deutlichen Einfluss auf das kritische Verhalten.

Rechnungen von L.Brey [147] zeigen, dass sich die Grenzschicht zum Isolator im antiferromagnetischen Zustand (CE-AFM) befindet. Diese antiferromagnetischen Lagen sollten wie in einem künstlichen austauschgekoppelten Schichtsystem einen deutlichen Einfluss auf die Form der Hysteresekurve haben. Da die CE-AFM Spinstruktur (siehe Abb.9) aus antiferromagnetisch gekoppelten “zigzag”-Ketten besteht, ist allerdings keine Verschiebung der Hysterese zu erwarten, sondern nur eine Verbreiterung, genau so, wie es an allen Übergittern beobachtet wurde.

Die Unterdrückung der Magnetisierung geht bei vielen in der Literatur vorgestellten Studien mit einem inhomogenen magnetischen Zustand einher, der unter anderem dazu führt, dass eine zweite untere kritische Schichtdicke d_{krit}^{el} existiert, ab der kein Metall-Isolator-Übergang mehr zu beobachten ist.

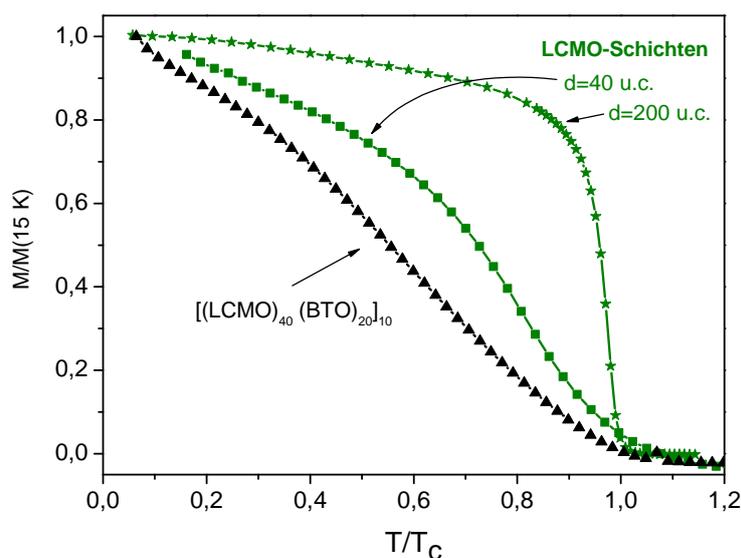


Abbildung 67: Magnetisierung als Funktion der Temperatur in normierter Darstellung. Es sind vergleichend drei Übergitter mit unterschiedlicher Dicke der BTO-Lagen und zusätzlich zwei LCMO Schichten unterschiedlicher Dicke dargestellt.

Des Weiteren ist in diesen Fällen der magnetische Übergang stark verbreitert. Dieses Bild eines stark inhomogenen magnetischen Zustandes wird vor allem von den temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung unterstützt. In Abb.38 ist deutlich zu erkennen: Je dünner die LCMO-Lagen und je dicker die BTO-Lagen in den Übergittern ausfallen, desto breiter wird der magnetische Phasenübergang und desto kleiner ist auch die Curie-Temperatur. Die Inhomogenität spiegelt sich auch in der Tatsache wider, dass die Hysteresekurven bis zu $H \gg H_s$ nicht geschlossen sind. Ein kleiner Volumenanteil der Probe zeigt also ein metamagnetisches Verhalten. Dieser Anteil wird erst durch das Anlegen eines magnetischen Feldes ferromagnetisch und bleibt in diesem Zustand, bis die Probe ummagnetisiert wird.

In Abb.67 ist $M_{norm}(\frac{T}{T_c})$ für ein $[(LCMO)_{40}(BTO)_{20}]_{10}$ -Übergitter und zwei unverspannte LCMO-Schichten aufgetragen. Hier ist gut zu erkennen, dass schon für die dünne Schicht ($d \approx 40$ u.c.) der magnetische Übergang extrem verbreitert ist. Dennoch kommt die Kurve dem optimalen Verlauf (LCMO-Schicht mit $d = 200$ u.c.) wesentlich näher als die Messung an dem Übergitter, wo die zusätzliche Dehnung den Ferromagnetismus weiter unterdrückt.

Die Schlussfolgerung in Bezug auf die magnetischen Eigenschaften ist, dass

nur bei genügend großer Dicke der LCMO-Lagen Ferromagnetismus erwartet werden kann. Und dass die Präsenz der BTO-Lagen aufgrund der eingebrachten Grenzflächen und einer nicht zu vernachlässigenden elastischen Spannung zu einem sehr inhomogenen magnetischen Zustand führt. $[\text{LCMO}_m\text{BTO}_t]_{10}$ -Übergitter mit $m > d_{krit}^{el.}$ zeigen einen Metall-Isolator-Übergang bei einer Temperatur, die deutlich unter der Curie-Temperatur liegt, was auf die starke Inhomogenität zurückgeführt werden kann.

Archetypen Zusätzlich zu der künstlichen Inhomogenität, die durch die Übergittergeometrie hervorgerufen wird, zeigen die Proben somit eine weitere Inhomogenität im LCMO-Volumenanteil, die einer elektronischen Phasenseparation zugeordnet werden kann. In Kapitel 2.1.1 wurde hervorgehoben, dass die Separation in eine CE-AFM und eine ferromagnetische Phase unter anderem für $0,4 < x < 0,5$ diskutiert wird, also in einem Bereich des Phasendiagramms, in dem der Grundzustand von ferromagnetisch ($x \leq 0,4$) zu antiferromagnetisch ($x \geq 0,5$) wechselt. Wenn nun der Anteil des magnetokapazitiven Effektes, der nicht durch den Maxwell-Wagner-Effekt hervorgerufen wird, mit dem inhomogenen magnetischen Zustand zusammenhängt, sollte sich dies durch ein einfaches Experiment nachweisen lassen. Zu diesem Zweck wurden zwei sogenannte Archetyp Proben hergestellt. Bei diesen Proben wurde auf die Übergittergeometrie verzichtet und Aluminiumoxid als Dielektrikum deponiert, um den Effekt der elastischen Verspannung zu minimieren. Des Weiteren wurde die Dicke der LCMO-Lagen stark vergrößert, um auch den Grenzflächeneinfluss gering zu halten. Die dielektrischen Messungen an den Archetyp-Proben zeigen weitgehend das erwartete Verhalten. Mit einer LCMO-Phase, die eine Dotierung von $x = 0,33$ aufweist und für die ein homogener ferromagnetischer Grundzustand zu erwarten ist, kann bei tiefen Temperaturen keine Magnetokapazität gemessen werden. Bei einer Dotierung $x = 0,45$ sind die Ergebnisse in vielen Details mit denen der Übergitter zu vergleichen: Die dielektrischen Messungen bei tiefen Temperaturen zeigen eine große Magnetokapazität, es ist eine Hysterese in den $C_p(H)$ -Messungen zu beobachten und die Minima in dieser Messung fallen mit $\pm H_c$ zusammen. Des Weiteren ist die magnetische Hysteresekurve bei tiefen Temperaturen bis zu großen Feldern nicht geschlossen.

Grenzflächenmodifikation Die Experimente mit den Archetyp-Proben bestärken also die Vermutung, dass ein Teil der Magnetokapazität durch den inhomogenen magnetischen Zustand hervorgerufen wird, und die magnetischen Messungen zeigen, dass die Grenzflächen dabei eine entscheidende Rolle spielen. Die Experimente rund um die Grenzflächenmodifikation sollen letztendlich die mikroskopische Ursache für den inhomogenen Zustand klären. Der Ausgangspunkt dabei ist die Idee, dass das LCMO an der Grenzfläche eine größere Dotierung aufweist als nominell durch die Menge an Ca-Ionen vorgegeben wurde. Die LCMO-Lagen mit der nominellen Dotierung x_n wären dann in dem magnetischen Zustand, der von LCMO mit einer Dotierung $x = x_n + x_{GF}$ erwartet wird, wenn x_{GF} die zusätzliche Dotierung durch die Grenzfläche darstellt. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, zielt die Modifikation mit zwei Monolagen LMO darauf ab, an der Grenzfläche eine kleinere nominelle Dotierung zu realisieren, so dass die Dotierung an der Grenzfläche insgesamt im Bereich des ferromagnetischen Grundzustandes bleibt. Unter der Annahme, dass sich die Grenzflächenschicht im CE-AFM-Zustand ($0,5 \leq x \leq 0,57$) befindet, kann die Größe der Grenzflächendotierung zu $0,17 \leq x_{GF} \leq 0,24$ abgeschätzt werden. Wie im Kapitel 2.3 vorgestellt wurde, hat diese Grenzflächendotierung eine Reichweite von etwa vier Monolagen. Aufgrund der zwei zusätzlichen Monolagen LMO an der Grenzfläche des modifizierten Übergitters haben diese vier Monolagen eine mittlere nominelle Dotierung $x_n = 0,17$. Und somit liegt die gesamte Dotierung der modifizierten Grenzflächenregion mit $0,34 \leq x \leq 0,41$, im Bereich des ferromagnetischen Grundzustandes. Unter diesen Annahmen sollte sich die Modifizierung vor allem durch eine homogenere magnetische LCMO-Phase auszeichnen.

Die Messungen, die an dem grenzflächenmodifizierten und im Vergleich dazu an dem konventionellen Übergitter gemacht wurden, unterstützen die oben dargestellte Idee der zusätzlichen Dotierung durch die Grenzflächen und bringen dabei völlig unerwartete Ergebnisse hervor. So beeinflusst die Modifikation nicht nur die magnetische und elektrische Homogenität, sondern auch die kristalline Struktur der LCMO-Phase.

Wie erwartet zeigt die Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung (Abb.55a), dass bei der modifizierten Probe der magnetische Übergang weniger stark verbreitert ist. Die magnetischen Hysteresekurven bei tiefen Temperaturen (Abb.55b) zeigen zudem, dass durch die Modifikation das Koerzitivfeld reduziert ist und die Sättigungsmagnetisierung um etwa ein Drit-

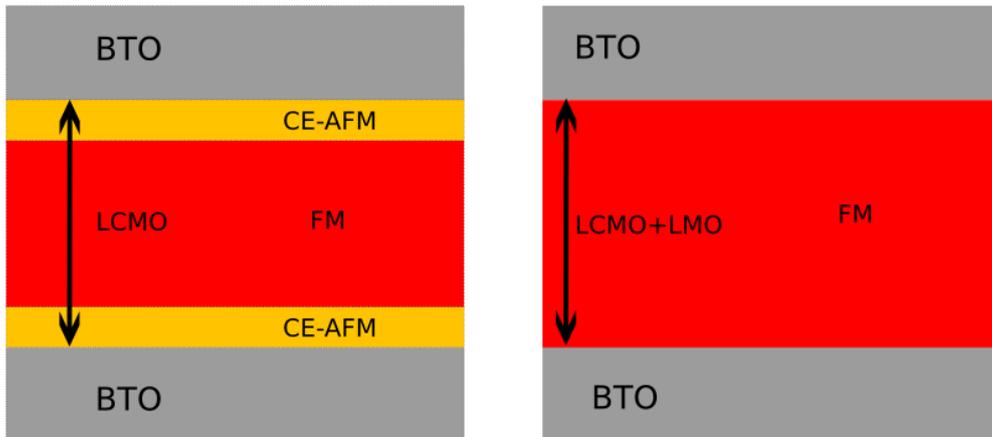


Abbildung 68: Anordnung der ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (CE-AFM) Phasen im Bild “toter” Lagen an den Grenzflächen für das konventionelle (links) und das modifizierte Übergitter (rechts).

tel größer wird. Die Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte zeigt, dass die AFM-Phase durch das Einkühlen im Feld zu Gunsten der ferromagnetischen Phase unterdrückt werden kann. Diese Tendenz ist für das konventionelle Übergitter deutlich stärker ausgeprägt. Hier kann die Sättigungsmagnetisierung durch das Einkühlen im Feld um mehr als 10% vergrößert werden; gegenüber 3% beim modifizierten Übergitter (Abb.56). Somit sprechen alle magnetischen Messungen dafür, dass durch die Modifikation die magnetische Phase wesentlich homogener wird. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass der durch die Grenzflächendotierung hervorgebrachte antiferromagnetische Volumenanteil im modifizierten Übergitter deutlich reduziert ist.

In den Messungen des elektrischen Transportes spiegelt sich die Inhomogenität ebenfalls wider. Der Widerstand des konventionellen Übergitters ist deutlich erhöht und zeigt in Analogie zu den magnetischen Messungen eine deutliche Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte. Durch die Stabilisierung der ferromagnetischen Phase beim Einkühlen im Feld ist der Widerstand bei tiefen Temperaturen wesentlich kleiner. Die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs liegt weit unterhalb der Curie-Temperatur und auch bei tiefen Temperaturen ist ein großer Magnetowiderstand vorhanden. Diese Charakteristika sprechen alle für einen elektronisch phasenseparierten Zustand, wie er für LCMO mit einer Dotierung $0,4 \leq x \leq 0,5$ als Grundzustand diskutiert wird. Das Transportverhalten wird dabei für $T_c > T \geq T_{MI}$ von den

CE-AFM ladungsgeordneten (lokalisierten) und für $T \leq T_{MI}$ von den ferromagnetischen metallischen (delokalisierten) Bereichen dominiert. Für die modifizierte Probe wird ein großer Magnetowiderstand nur im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs beobachtet, wie es für LCMO mit einer Dotierung $x \leq 0,4$ zu erwarten ist. Dennoch ist ein kleiner Volumenanteil der CE-AFM Phase nicht auszuschließen, denn auch bei tiefen Temperaturen zeigt die Probe einen Magnetowiderstand.

Die oben dargestellten Überlegungen, dass die konventionelle Probe aufgrund der zusätzlichen Grenzflächendotierung einen wesentlich größeren Volumenanteil der CE-AFM Phase aufweist als die modifizierte Probe, wird letztendlich durch die Messungen des nichtlinearen Transportes (Abb.61) voll unterstützt. Unter der Annahme, dass der Koeffizient der dritten Harmonischen $K_{3\omega}$ ein Maß der elektronischen Nichtlinearität ist, die von lokalisierten Bipolaronen hervorgerufen wird, kann auf die Inhomogenität der LCMO-Phase zurückgeschlossen werden. $K_{3\omega}$ wird in einzelnen LCMO-Schichten nur in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs beobachtet [110] und das Verschwinden dieser Größe bei T_c mit dem Aufbrechen der Bipolaronen aufgrund der ferromagnetischen Wechselwirkung in Verbindung gebracht [104]. Für das konventionelle Übergitter liegt somit ein Zustand vor, bei dem auch für tiefe Temperaturen eine sehr große Anzahl korrelierter Polaronen vorhanden ist. Die Modifizierung wirkt der Inhomogenität entgegen und führt zu einem Zustand in dem keine oder nur sehr wenige korrelierte Polaronen vorliegen. Werden die Bipolaronen als die Bausteine der CE-Phase gesehen, liegt zunächst die Vermutung nahe, dass die sogenannten "toten" Lagen an den Grenzflächen eine durch Bipolaronen gebildete CE-AFM-Phase darstellen, die für den großen Wert von $K_{3\omega}$ im konventionellen Übergitter verantwortlich ist. Die verringerte Dotierung an den Grenzflächen des modifizierten Übergitters würde in diesem Bild die toten Lagen zu einem großen Teil verhindern. Diese hypothetische Anordnung der magnetischen Phasen ist in Abb.68 dargestellt. Allerdings können bei dieser Anordnung die ungewöhnlichen Transporteigenschaften des konventionellen Übergitters nicht befriedigend erklärt werden, da hier ein metallischer Kanal für ungestörten Transport zur Verfügung stehen würde. Somit muß davon ausgegangen werden, dass die Modifikation der Grenzflächen mehr als nur eine Grenzflächenregion des LCMO zu beeinflussen vermag, so wie es in Abb.69 skizziert ist.

Die TEM-Ergebnisse zeigen, dass die LCMO-Lagen des konventionellen

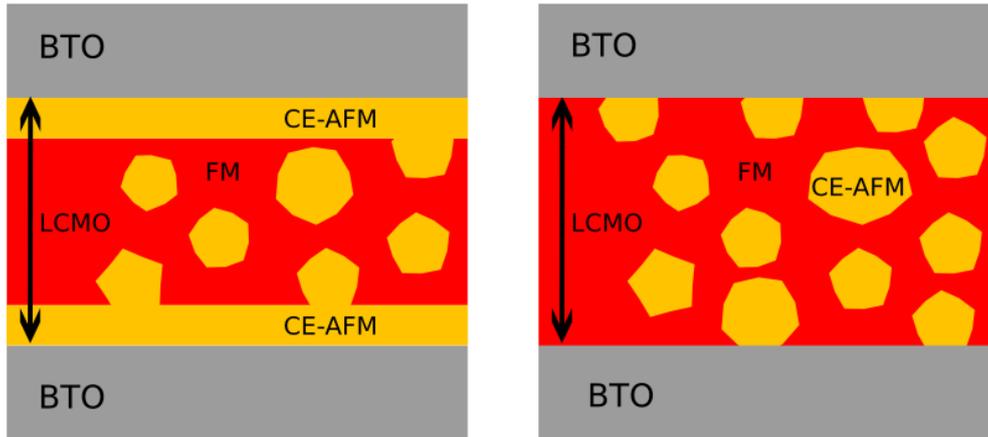


Abbildung 69: Mögliche Anordnungen der ferromagnetischen (FM) und der antiferromagnetischen (CE-AFM) Phase für das konventionelle Übergitter bei der Annahme, dass das gesamte Volumen der LCMO-Lagen von den Grenzflächen beeinflusst wird.

Übergitters in einem Zustand sind, der von LCMO mit einer Dotierung $x \geq 0,5$ zu erwarten ist. Bei dieser Dotierung wird an LCMO-Polykristallen, die kein Sauerstoffdefizit aufweisen, der Übergang von der rhomboedrischen zu der orthorombischen Struktur beobachtet [164]. Es wurde gezeigt, dass die Struktur dabei vom Anteil Mn^{4+} -Ionen abhängig ist. Für $x \leq 0,4$ ist die $R\bar{3}c$ - und für $x \geq 0,5$ die $Pnma$ -Struktur stabil. Die Strukturanalyse an den Übergittern bringt genau dieses Ergebniss hervor; durch die Modifikation bleibt die LCMO-Phase in der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Phase, während die konventionelle Probe aufgrund der vermuteten Grenzflächendotierung deutliche Anzeichen der orthorombischen $Pnma$ -Phase aufweist. Diese Änderung der Struktur zeigt deutlich, dass durch die Grenzflächen die gesamten LCMO-Lagen beeinflusst werden, womit sich das Bild der “toten” Lagen als nicht tragfähig erweist.

Die dielektrischen Eigenschaften in Abb.57 zeigen ganz deutlich den Einfluss des Widerstandes der LCMO-Lagen. Für das konventionelle Übergitter, mit dem insgesamt größeren Widerstand, sind die Einflüsse der Widerstandsänderungen bei $T \approx T_{MI}$, also der Maxwell-Wagner-Effekt, gut zu erkennen. So wie es für die Probe mit der mittleren LCMO-Lagendicke dargestellt wurde, existiert auch hier das Maximum in $\tan \delta(T)$ und ein Minimum in $C_p(T)$. Das modifizierte Übergitter mit dem kleineren Widerstand der LCMO-Lagen zeigt diese Merkmale nur sehr schwach ausgeprägt, so wie es bei einem Widerstands-

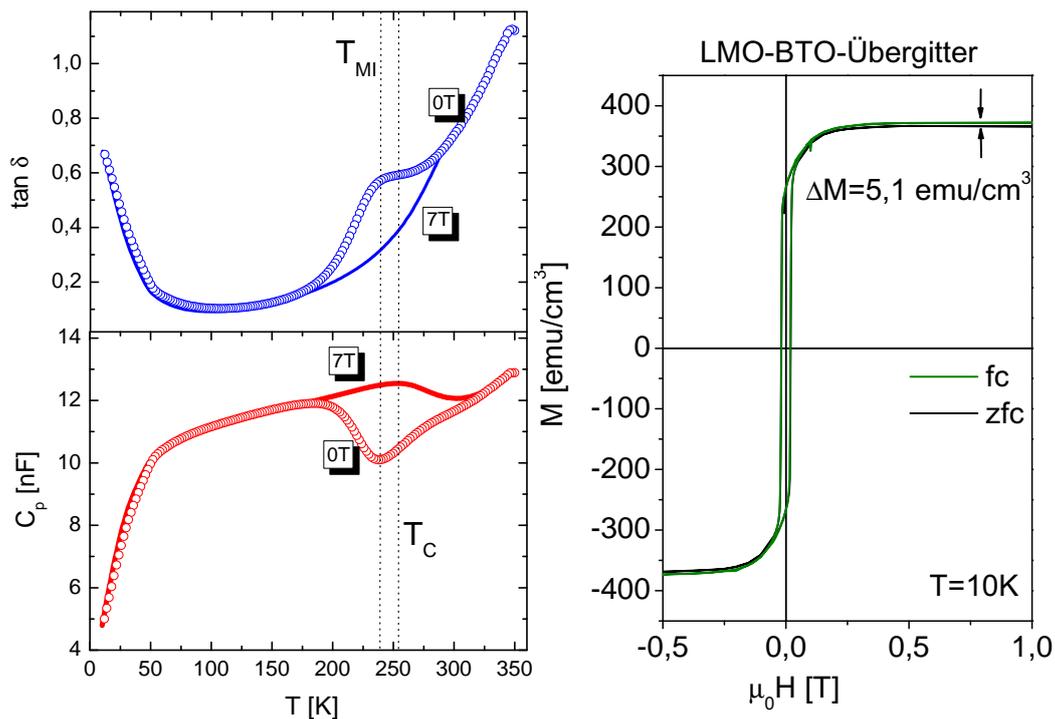


Abbildung 70: Dielektrische Eigenschaften als Funktion der Temperatur (links) und magnetische Hysteresekurven nach dem Einkühlen im Feld und im Nullfeld (rechts) eines LMO-BTO-Übergitters.

verhältnis $10^1 \leq \frac{R_{BTO}}{R_{LCMO}} \leq 10^2$ zu erwarten ist. Allerdings existiert für diese Probe eine Magnetkapazität im gesamten Temperaturbereich, was bei diesem Widerstandsverhältnis nicht durch den Maxwell-Wagner-Effekt zu erklären ist. Desweiteren fällt auf, dass $\tan \delta$ im magnetischen Feld größer wird. Dieser positive Magnetoverlust ist sowohl für das modifizierte Übergitter (Abb.57 rechts) bei $T \leq 275$ K, als auch für das konventionelle Übergitter (Abb.57 links) und die Probe mit mittlerer LCMO-Lagendicke (Abb.44) bei $T \lesssim 75$ K zu beobachten. Unter Berücksichtigung der Maxwell-Wagner Simulationen, die in Kapitel 3.1 vorgestellt wurden, ist das gleichzeitige Auftreten eines positiven Magnetoverlustes und einer positiven Magnetkapazität nur durch eine große und magnetfeldabhängige dielektrische Konstante der Manganatphase zu erklären. In Abb.15 ist dies gut an der blauen Graphenschaar im Bereich $\frac{R_1}{R_2} = 10$ zu erkennen. Dieses unkonventionelle Verhalten identifiziert die magnetisch inhomogene Manganatphase als ein magnetoelektrisches Material, das für einen Teil der Magnetkapazität verantwortlich ist. Je größer die Inhomogenität der Manganatphase ausgeprägt ist, desto größer fällt auch die Magnetkapazität aus, das haben auch schon die Archetyp-Proben gezeigt. Wenn nun die Inhomogenität

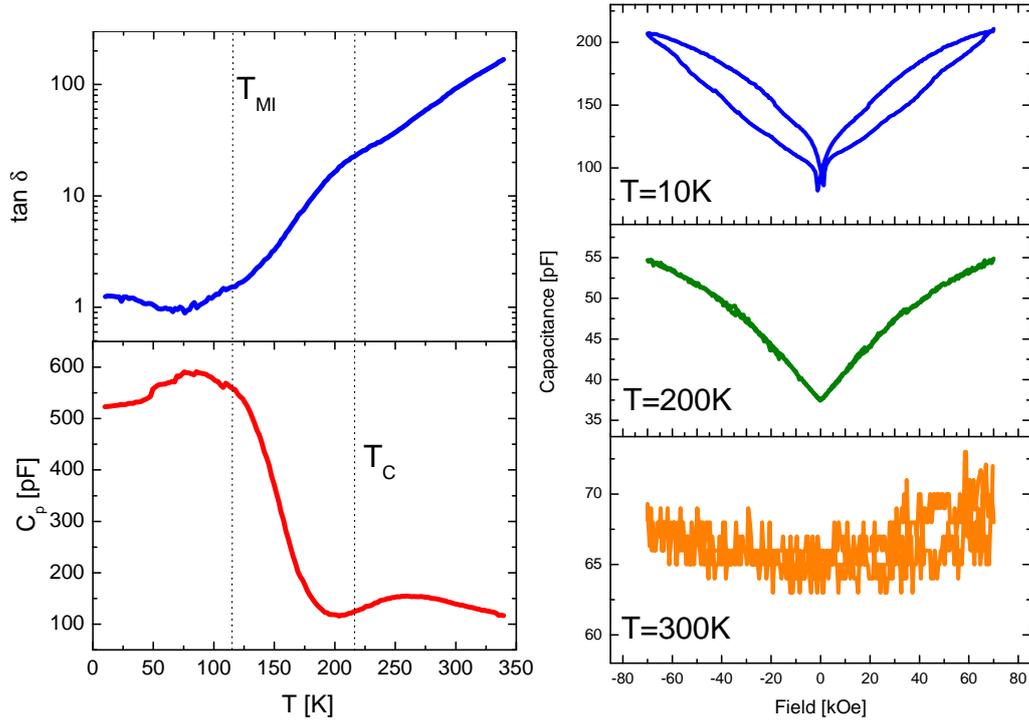


Abbildung 71: Dielektrische Eigenschaften der magnetisch inhomogenen LCMO-Phase, gemessen an einem LCMO-BTO-Übergitter entlang der LCMO-Lagen (links) und an einer LCMO-Schicht mit Dotierung $x = 0,45$ (rechts).

genitäten durch eine Dotierung gegeben sind, die näher an $x = 0,5$ liegt, sollte ein LMO-BTO Übergitter keine durch die Inhomogenität verursachte Magnetokapazität und keinen positiven Magnetoverlust aufweisen. In Abb.70 sind die dielektrischen Eigenschaften einer solchen Probe dargestellt. Tatsächlich ist hier die Magnetokapazität nur im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs (Maxwell-Wagner-Effekt) und kein positiver Magnetoverlust zu erkennen. Der Vergleich der zfc- und fc-Hysteresekurven bei tiefen Temperaturen liefert einen weiteren Hinweis auf die Homogenität der magnetischen Phase dieser Probe.

In der Literatur wird die Idee eines magnetoelektrischen oder multiferroischen LCMO u.a. im Rahmen von Ladungsdichtewellen diskutiert. Vor allem Efremov, van den Brink und Khomskii zeigen die Möglichkeit einer ferroelektrischen Phase für LCMO und PCMO mit Dotierungen $0,4 \leq x \leq 0,5$ auf [13, 75]. Lunkenheimer et al. diskutieren unter anderem Systeme mit Ladungsdichtewellen oder elektronischer Ferroelektrizität, bei der die Inversionssymmetrie nicht vom Kristallgitter, sondern von der Ladungsdichteverteilung gebrochen wird, als Kandidaten für Materialien mit kollossaler dielektrischer Konstante [165].

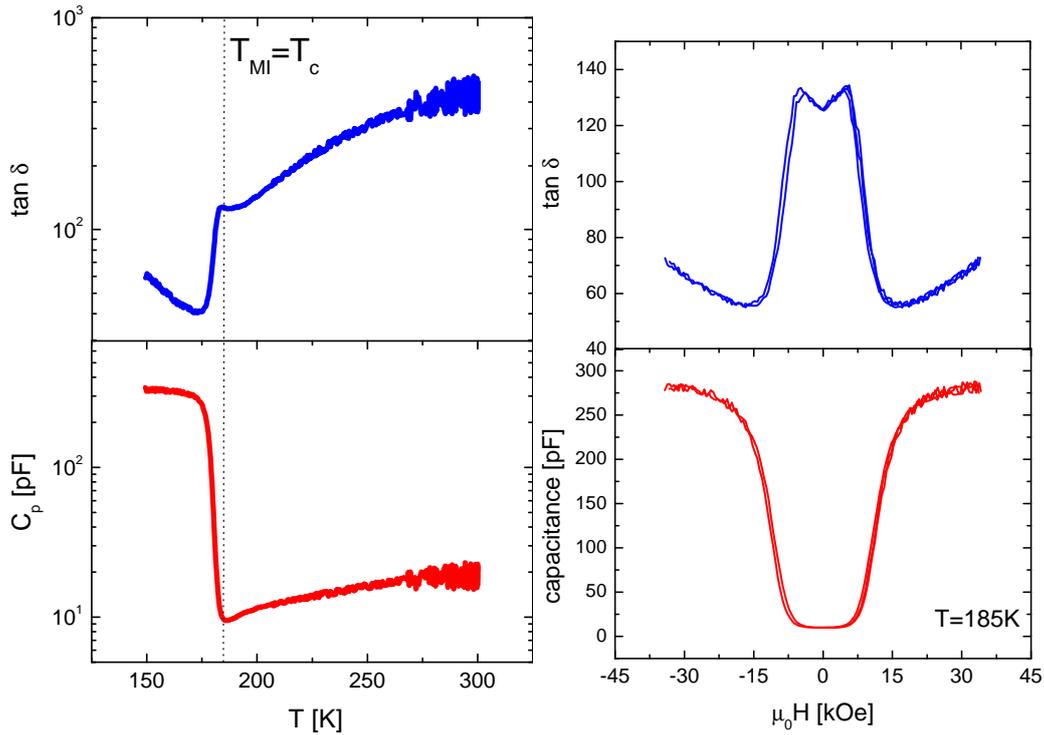


Abbildung 72: Dielektrische Eigenschaften einer LPCMO-Schicht als Funktion der Temperatur (links) und als Funktion des magnetischen Feldes bei $T = T_{MI}$ (rechts).

Aus diesem Grund soll diese Diskussion mit der Darstellung der dielektrischen Eigenschaften allein der inhomogenen LCMO-Phase, gemessen an einem der Übergitter und an der Archetyp-Probe mit der Dotierung $x = 0,45$, und denen einer LPCMO-Schicht abgeschlossen werden. Diese Messungen wurden mit elektrischen Kontakten direkt an dem jeweiligen Manganat im Abstand von einigen Millimetern gemacht, so dass BTO bzw. Aluminiumoxid hier keinen Beitrag haben. In den Abb.71 und 72 ist gut zu erkennen, dass die Kapazität jeweils bei der Curietemperatur stark ansteigt, was ein deutlicher Hinweis auf den magnetischen Ursprung dieser Phase mit großer dielektrischer Konstante ist. Die Größe der dielektrischen Konstante kann dabei zu Werten $\epsilon' > 10^6$ abgeschätzt werden. Besonders die feldabhängige Messung in Abb.71 zeigt genau die Merkmale, die auch bei den Messungen an den LCMO-BTO-Übergittern mit koplanaren Elektroden beobachtet werden. Weiterführende Untersuchungen an dieser Art der magnetoelektrischen Manganate wurden von Peter Lunkenheimer et al. durchgeführt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Dielektrischen Eigenschaf-

ten von LCMO-BTO Übergittern vor allem durch zwei Effekte dominiert werden: Erstens gibt es einen großen Beitrag zu der Magnetokapazität durch den sogenannten Maxwell-Wagner-Effekt. Dabei wird aufgrund der künstlichen Inhomogenität, die durch die Übergittergeometrie gegeben ist, eine Änderung der dielektrischen Suszeptibilität allein durch den großen Magnetowiderstandseffekt (CMR) der LCMO-Lagen hervorgerufen. Zweitens stellt zumindest ein Teil der magnetischen Phase aufgrund der starken Inhomogenität, die vermutlich durch eine sogenannte Grenzflächendotierung hervorgerufen wird, selbst ein magnetoelektrisches Material dar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Materialien, die mindestens zwei der ferroischen Ordnungen Ferromagnetismus, Ferroelektrizität und Ferroelastizität aufweisen, werden als multiferroisch bezeichnet. Während die meisten Ferroelektrika auch eine ferroelastische Ordnung zeigen, so tritt die Koexistenz von Ferromagnetismus und Ferroelektrizität nur sehr selten auf. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass der mikroskopische Mechanismus der ferroelektrischen Ordnung auf unbesetzten d-Orbitalen der beteiligten Übergangs-Metallionen beruht, was Ferromagnetismus kategorisch ausschließt. Inzwischen wurden jedoch einige alternative Mechanismen entdeckt, die auch bei dem Vorhandensein von magnetischen Ionen zu einer ferroelektrischen Ordnung führen.

Obwohl mit Kupferoxid ein Material gefunden wurde, das schon unterhalb von $T \approx 230$ K multiferroisch wird [81, 83], ist diese Eigenschaft in einphasigen Materialien im Allgemeinen ein Tieftemperaturphänomen. Mit Blick auf potentielle technologische Anwendungen wurde versucht künstliche Kompositmaterialien zu entwickeln, in denen eine magnetostriktive Phase in engem Kontakt mit einem piezoelektrischen Material gebracht wird und dieses beim Anlegen eines magnetischen Feldes elastisch dehnt und so eine elektrische Spannung generiert wird. In der Form von Laminaten sind in diesem Bereich erstaunlich große magnetoelektrische Spannungen nachgewiesen worden, und es wurde versucht dies auch in dünnen Filmen zu verwirklichen. Die in dieser Arbeit untersuchten $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ -Übergitter gehören zu der Gruppe der künstlichen magnetoelektrischen Nanokomposita. Als homoepitaktisch gewachsene Perowskit-Schichtsysteme stellen sie dabei vor allem ideale Grenzflächen zwischen den beiden Phasen bereit.

Die Übergitter wurden mit der metallorganischen Aerosol-Deposition und hauptsächlich auf MgO-Substraten hergestellt. Dabei zeigt sich, dass die beiden Phasen aufgrund der kohärenten Grenzflächen elastisch gedehnt sind. In Wachstumsrichtung liegt eine positive Dehnung für BTO und eine negative Dehnung für LCMO vor. Trotz dieser starken elastischen Dehnung zeigen die magnetischen Eigenschaften, dass die Übergitter vorwiegend ferromagnetisch sind. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist jedoch sowohl die Curie-Temperatur als auch die Sättigungsmagnetisierung deutlich reduziert. Es zeigt sich, dass die Dicke der Manganat-Lagen dabei entscheidend ist. Je dünner die Lagen sind, desto stärker ist der Magnetismus unterdrückt, und unterhalb

einer kritischen Dicke geht die ferromagnetische Ordnung komplett verloren. Desweiteren gibt es deutliche Anzeichen dafür, dass für sehr dünne Manganat-Lagen die magnetische Phase eine ausgeprägte Inhomogenität aufweist. Dafür spricht vor allem eine zweite kritische Lagendicke, ab der die Proben bei tiefen Temperaturen zwar noch eine ferromagnetische Hysterese zeigen, aber keine Metallizität mehr aufweisen.

Übergitter mit dieser Dicke der Manganat-Lagen zeigen eine sehr große Magnetokapazität. Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Proben, mit dickeren Manganat-Lagen, bestätigt dabei jedoch die Vermutung, dass dieser riesige magnetokapazitive Effekt seinen Ursprung vor allem in dem kollossalen Magnetowiderstand hat, der in diesen Übergittern besonders stark ausgeprägt sein kann. Mit Hilfe eines Maxwell-Wagner Ersatzschaltbildes kann gezeigt werden, dass in einem inhomogenen System, wie es die Übergitter darstellen, eine starke Änderung der Leitfähigkeit in einer der Phasen eine starke Änderung der dielektrischen Eigenschaften des Materials nach sich ziehen kann.

Dieser sogenannte Maxwell-Wagner-Effekt ist allerdings nicht für die gesamte Magnetokapazität verantwortlich, die an den Übergitterproben gemessen wurde. Ein zweiter Beitrag kann der magnetischen Inhomogenität der Manganatphase zugeschrieben werden. Die Inhomogenität wird mit einer stärkeren Lokalisierung der Ladungsträger in Verbindung gebracht, die eine antiferromagnetische Kopplung begünstigt. Die Ergebnisse werden von weiteren Messungen an zwei Proben unterstützt, bei denen die Ausprägung der magnetischen Inhomogenität direkt durch die Dotierung der Manganatphase vorgegeben wurde. Bei diesen sogenannten Archetyp-Proben wurde auf die Übergittergeometrie verzichtet und eine wesentlich größere Schichtdicke der Manganatphase gewählt, um Grenzflächeneffekte so weit wie möglich zu unterbinden. Dabei zeigt nur der Archetyp mit der größeren Dotierung von $x \approx 0,45$ eine magnetisch inhomogene Phase und eine den Übergittern entsprechende Magnetokapazität. Der Archetyp mit der homogenen magnetischen Phase zeigt im Gegensatz dazu bei tiefen Temperaturen keine Magnetokapazität.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird geschlussfolgert, dass die Manganatphase in den Übergittern durch die Grenzflächen derart beeinflusst wird, dass eine größere Dotierung, als nominell bei der Deposition vorgegeben wurde, vorliegt. Dabei kann vermutet werden, dass die sogenannte Grenzflächendotierung, die auch aus anderen Perowskit-Schichtsystemen bekannt ist und zum Beispiel im Zusammenhang mit dem kürzlich entdeckten zwidimensionalen Elektronengas

an der Titanat-Aluminat-Grenzfläche diskutiert wird, für die zusätzliche Dotierung verantwortlich ist.

Um den Einfluss der Grenzflächen weiter zu untersuchen, wurde ein modifiziertes Übergitter hergestellt, bei dem zusätzlich jeweils zwei Monolagen undotiertes Manganat an den Grenzflächen deponiert wurden. Die verringerte Dotierung soll dabei dem Effekt der Grenzflächen entgegenwirken. Der Vergleich mit einer konventionellen Probe gleicher Titanat- und Manganat-Lagendicke hat dabei teilweise unerwartete Ergebnisse hervorgebracht. Wie erwartet wurde die magnetische Inhomogenität durch die Modifikation verringert. Desweiteren konnte ein sehr großer Unterschied bei der Messung des nichtlinearen elektrischen Transportes festgestellt werden. Die konventionelle Probe weist bei tiefen Temperaturen eine ausgeprägte Generierung der dritten harmonischen Spannung auf, während die modifizierte Probe ein elektrisch lineares Material darstellt. Diese Ergebnisse werden im Zusammenhang mit einer vermutlich erhöhten Konzentration von Bipolaronen an den Grenzflächen der konventionellen Probe diskutiert. Anders als erwartet beeinflusst die Modifikation zusätzlich die kristalline Struktur der gesamten Manganatphase. Während die Manganatphase der konventionellen Probe eine orthorhombische Symmetrie aufweist, zeigt sie in der modifizierten Probe eine rhomboedrische Symmetrie. Dieses Ergebnis kann so gedeutet werden, dass die Struktur der Manganatlagen bei so dünnen Schichten maßgeblich von der Stärke der elektronischen Korrelation und diese wiederum von den Grenzflächen bestimmt wird.

Zukünftig sind im Bereich der Oxid-, besonders aber der Perowskit-Grenzflächen noch viele wissenschaftlich und technologisch relevante Entdeckungen zu erwarten. Neue Methoden ermöglichen es, die Terminierung einer Perowskitoberfläche und damit die Art einer Grenzfläche bei der Herstellung dünner Schichten zu kontrollieren. Aufgrund der Vielzahl der Verbindungen, die in der Perowskitstruktur kristallisieren, ergibt sich eine enorme Kombinationsvielfalt. Das gezielte Ausnutzen der Grenzflächeneffekte kann dabei auch ganz neue Erkenntnisse im Bereich elektronischer Korrelation ergeben, die vermutlich einem großen Teil der in Perowskiten beobachteten Effekte wie zum Beispiel den kollossalen Magneto- und Elektrowiderstandseffekten aber auch der Hochtemperatursupraleitung und nicht zuletzt der Multiferroizität zu Grunde liegen.

Die Ferroelektrizität in Manganaten und speziell im Lanthan-Calcium-Manganat ist ein noch sehr junges Forschungsgebiet, und die Zusammenhänge

zwischen Ladungsdichtewellen, korrelierten Polaronen und der dielektrischen Polarisierung sind nicht gänzlich verstanden. Neueste Rechnungen zeigen jedoch, dass die Möglichkeit großer Polarisierungen in $\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$ besteht [122]. Experimentell wird sich zeigen, ob in dieser Phase ein elektrisches Schalten der Polarisierung möglich ist und welchen Einfluss ein magnetisches Feld auf die Ferroelektrizität hat.

Literatur

- [1] W. C. Röntgen. *Annalen der Physik und Chemie* **271**(10), 264–270 (1888).
- [2] J. Clerk Maxwell. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **155**, 459–512 (1865).
- [3] P. Debye. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **36**(4), 300–301 April (1926).
- [4] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Fizmatgiz, Moscow, (1959).
- [5] I. E. Dzyaloshinskii. *Sov. Phys. JETP* **10**, 628–629 (1959).
- [6] D. N. Astrov. *Sov. Phys. JETP* **11**, 708–709 (1960).
- [7] W. F. Brown, R. M. Hornreich und S. Shtrikman. *Phys. Rev.* **168**(2), 574– April (1968).
- [8] Hans Schmid. *Ferroelectrics* **162**(1), 317–338 (1994).
- [9] T. Mitsui. *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*. Springer Berlin, (1981).
- [10] Nicola A. Hill. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**(29), 6694–6709 (2000).
- [11] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig und R. Ramesh. *Science* **299**(5613), 1719–1722 (2003).
- [12] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano und Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **67**(18), 180401– May (2003).
- [13] Dmitry V. Efremov, Jeroen van den Brink und Daniel I. Khomskii. *Nat Mater* **3**(12), 853–856 December (2004).
- [14] Bas B. Van Aken, Thomas T.M. Palstra, Alessio Filippetti und Nicola A. Spaldin. *Nat Mater* **3**(3), 164–170 March (2004).

- [15] Silvana Mercone, Alexandre Wahl, Alain Pautrat, Michaël Pollet und Charles Simon. *Phys. Rev. B* **69**(17), 174433– May (2004).
- [16] Naoshi Ikeda, Hiroyuki Ohsumi, Kenji Ohwada, Kenji Ishii, Toshiya Inami, Kazuhisa Kakurai, Youichi Murakami, Kenji Yoshii, Shigeo Mori, Yoichi Horibe und Hijiri Kito. *Nature* **436**(7054), 1136–1138 August (2005).
- [17] L. Wu, R. F. Klie, Y. Zhu und Ch. Jooss. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**(17), 174210 (2007).
- [18] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura. *Nature* **426**(6962), 55–58 November (2003).
- [19] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha und S-W. Cheong. *Nature* **429**(6990), 392–395 May (2004).
- [20] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm und A. P. Ramirez. *Phys. Rev. Lett.* **95**(8), 087205– August (2005).
- [21] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa und Alexander V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**(5), 057205– July (2005).
- [22] Maxim Mostovoy. *Physical Review Letters* **96**(6), 067601 (2006).
- [23] Bernd Lorenz, Ya-Qi Wang und Ching-Wu Chu. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**(10), 104405 (2007).
- [24] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin und S.-W. Cheong. *Physical Review Letters* **100**(4), 047601 (2008).
- [25] L. N. Bulaevskii, C. D. Batista, M. V. Mostovoy und D. I. Khomskii. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**(2), 024402 (2008).
- [26] Yaojin Wang, Siu Wing Or, Helen Lai Wa Chan, Xiangyong Zhao und Haosu Luo. *Journal of Applied Physics* **103**(12), 124511 (2008).
- [27] Shuxiang Dong, Jie-Fang Li und D. Viehland. *Applied Physics Letters* **83**(11), 2265–2267 (2003).

- [28] M. Bibes und A. Barthelemy. *IEEE Transactions on Electron Devices* **54**, 1003–1023 (2007).
- [29] Manuel Bibes und Agnes Barthelemy. *Nat Mater* **7**(6), 425–426 June (2008).
- [30] Joerg Heber. *Nature* **459**, 28–30 (2009).
- [31] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd und R. Ramesh. *Science* **303**(5658), 661–663 (2004).
- [32] F. Zavaliche, H. Zheng, L. Mohaddes-Ardabili, S. Y. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, R. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, D. G. Schlom, Y. Suzuki und R. Ramesh. *Nano Letters* **5**(9), 1793–1796 September (2005).
- [33] J. G. Wan, X. W. Wang, Y. J. Wu, M. Zeng, Y. Wang, H. Jiang, W. Q. Zhou, G. H. Wang und J.-M. Liu. *Applied Physics Letters* **86**(12), 122501 (2005).
- [34] Jianhua Li, Igor Levin, Julia Slutsker, Virgil Provenzano, Peter K. Schenck, R. Ramesh, Jun Ouyang und Alexander L. Roytburd. *Applied Physics Letters* **87**(7), 072909 (2005).
- [35] Haimei Zheng, Qian Zhan, Florin Zavaliche, Matt Sherburne, Florian Straub, Maria P. Cruz, Long-Qing Chen, Uli Dahmen und R. Ramesh. *Nano Letters* **6**(7), 1401–1407 July (2006).
- [36] H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P.-L. Yang, W.-K. Hsieh, F. Zavaliche, Y.-H. Chu, U. Dahmen und R. Ramesh. *Advanced Materials* **18**(20), 2747–2752 (2006).
- [37] N. Ortega, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, I. Takeuchi und S. B. Majumder. *Journal of Applied Physics* **100**(12), 126105 (2006).
- [38] Q. Zhan, R. Yu, S. P. Crane, H. Zheng, C. Kisielowski und R. Ramesh. *Applied Physics Letters* **89**(17), 172902 (2006).

- [39] F. Zavaliche, T. Zhao, H. Zheng, F. Straub, M. P. Cruz, P.-L. Yang, D. Hao und R. Ramesh. *Nano Letters* **7**(6), 1586–1590 June (2007).
- [40] Igor Levin, Julia Slutsker, Jianhua Li, Zhuopeng Tan und Alexander L. Roytburd. *Applied Physics Letters* **91**(6), 062912 (2007).
- [41] R. Muralidharan, N. Dix, V. Skumryev, M. Varela, F. Sanchez und J. Fontcuberta. volume 103, 07E301. AIP, (2008).
- [42] Hong-Cai He, Jian-Ping Zhou, Jing Wang und Ce-Wen Nan. *Applied Physics Letters* **89**(5), 052904 (2006).
- [43] Jian ping Zhou, Hongcai He, Zhan Shi und Ce-Wen Nan. *Applied Physics Letters* **88**(1), 013111 (2006).
- [44] H.-C. He, J. Wang, J.-P. Zhou und C.-W. Nan. *Advanced Functional Materials* **17**(8), 1333–1338 (2007).
- [45] Chaoyong Deng, Yi Zhang, Jing Ma, Yuanhua Lin und Ce-Wen Nan. *Journal of Applied Physics* **102**(7), 074114 (2007).
- [46] C. H. Sim, A. Z. Z. Pan und J. Wang. *Journal of Applied Physics* **103**(12), 124109 (2008).
- [47] J. X. Zhang, J. Y. Dai, C. K. Chow, C. L. Sun, V. C. Lo und H. L. W. Chan. *Applied Physics Letters* **92**(2), 022901 (2008).
- [48] Jing Liu, Yi Zhang, Yuanhua Lin und C. W. Nan. *Journal of Applied Physics* **105**(8), 083915 (2009).
- [49] T. Wu, S. B. Ogale, J. E. Garrison, B. Nagaraj, Amlan Biswas, Z. Chen, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan und A. J. Millis. *Phys. Rev. Lett.* **86**(26), 5998– June (2001).
- [50] P. Murugavel, P. Padhan und W. Prellier. *Applied Physics Letters* **85**(21), 4992–4994 (2004).
- [51] P. Murugavel, D. Saurel, W. Prellier, Ch. Simon und B. Raveau. *Applied Physics Letters* **85**(19), 4424–4426 (2004).
- [52] M. P. Singh, W. Prellier, Ch. Simon und B. Raveau. *Applied Physics Letters* **87**(2), 022505 (2005).

- [53] P. Murugavel, M. P. Singh, W. Prellier, B. Mercey, Ch. Simon und B. Raveau. *Journal of Applied Physics* **97**(10), 103914 (2005).
- [54] M. P. Singh, W. Prellier, L. Mechin und B. Raveau. *Applied Physics Letters* **88**(1), 012903 (2006).
- [55] M. P. Singh, W. Prellier, L. Mechin, Ch. Simon und B. Raveau. *Journal of Applied Physics* **99**(2), 024105 (2006).
- [56] P. Murugavel und W. Prellier. *Journal of Applied Physics* **100**(2), 023520 (2006).
- [57] Y. G. Ma, W. N. Cheng, M. Ning und C. K. Ong. *Applied Physics Letters* **90**(15), 152911 (2007).
- [58] Ionela Vrejoiu, Michael Ziese, Annette Setzer, Pablo D. Esquinazi, Balaji I. Birajdar, Andriy Lotnyk, Marin Alexe und Dietrich Hesse. *Applied Physics Letters* **92**(15), 152506 (2008).
- [59] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul und H. Y. Hwang. *Nature* **419**(6905), 378–380 September (2002).
- [60] Hiroyuki Yamada, Yoshihiro Ogawa, Yuji Ishii, Hiroshi Sato, Masashi Kawasaki, Hiroshi Akoh und Yoshinori Tokura. *Science* **305**(5684), 646–648 (2004).
- [61] Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki und Y. Tokura. *Applied Physics Letters* **89**(4), 042509 (2006).
- [62] Litvin und D. *Acta Crystallographica Section A* **64**(2), 316–320 (2008).
- [63] Kêitsiro Aizu. *Phys. Rev. B* **2**(3), 754–772 Aug (1970).
- [64] Vinod K. Wadhawan. *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach Science Publishers, (2000).
- [65] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, (2001).
- [66] R. Resta, M. Posternak und A. Baldereschi. *Phys. Rev. Lett.* **70**(7), 1010– February (1993).

- [67] R. E. Cohen und H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **42**(10), 6416– October (1990).
- [68] Ronald E. Cohen. *Nature* **358**(6382), 136–138 July (1992).
- [69] Ekhard K. H. Salje. *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*. Cambridge Univ. Press, (1990).
- [70] E K H Salje und Y Ishibashi. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**(44), 8477–8495 (1996).
- [71] Hans Schmid. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(43), 434201 (24pp) (2008).
- [72] R.E. Newnham und L.E. Cross. *Materials Research Bulletin* **9**(7), 927 – 933 (1974).
- [73] ICMR-Students. Wiki, July (2008). ICMR Summer School on Multiferroics and Beyond.
- [74] Nicola A. Hill und Alessio Filippetti. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242-245**(Part 2), 976 – 979 (2002).
- [75] Jeroen van den Brink und Daniel I Khomskii. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(43), 434217 (12pp) (2008).
- [76] Ram Seshadri und Nicola A. Hill. *Chemistry of Materials* **13**(9), 2892–2899 September (2001).
- [77] Daniel Khomskii. *Physics* **2**, 20 (2009).
- [78] K. Yoshii und H. Abe. *Journal of Solid State Chemistry* **165**(1), 131 – 135 (2002).
- [79] D.I. Khomskii. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306**(1), 1 – 8 (2006).
- [80] G. T. Rado und J. M. Ferrari. *Phys. Rev. B* **12**(11), 5166– December (1975).
- [81] Maxim Mostovoy. *Nat Mater* **7**(4), 269–270 April (2008).

- [82] Sang-Wook Cheong und Maxim Mostovoy. *Nat Mater* **6**(1), 13–20 January (2007).
- [83] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist und A. P. Ramirez. *Nat Mater* **7**(4), 291–294 April (2008).
- [84] Ivan A. Sergienko, Cengiz Sen und Elbio Dagotto. *Physical Review Letters* **97**(22), 227204 (2006).
- [85] J. van Suchtelen. *Philips Research Reports* **27**, 28–37 (1972).
- [86] Ce-Wen Nan. *Phys. Rev. B* **50**(9), 6082– September (1994).
- [87] Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland und G. Srinivasan. *Journal of Applied Physics* **103**(3), 031101 (2008).
- [88] M. I. Bichurin, V. M. Petrov und G. Srinivasan. *Phys. Rev. B* **68**(5), 054402– August (2003).
- [89] Hans Schmid. *Ferroelectrics* **161**(1), 1–28 (1994).
- [90] J. P. Rivera. *Ferroelectrics* **161**(1), 165–180 (1994).
- [91] Edgar Ascher. *Philosophical Magazine* **17**(145), 149–157 (1968).
- [92] Grimmer und H. *Acta Crystallographica Section A* **48**(3), 266–271 (1992).
- [93] D. I. Khomskii. *International Journal of Modern Physics B* **15**, 2665 (2001).
- [94] P. W. Anderson. *Phys. Rev.* **79**(2), 350–356 Jul (1950).
- [95] Clarence Zener. *Phys. Rev.* **82**(3), 403– May (1951).
- [96] P. G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**(1), 141– April (1960).
- [97] P. W. Anderson und H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**(2), 675– October (1955).
- [98] Takashi Hotta, Andre Luiz Malvezzi und Elbio Dagotto. *Phys. Rev. B* **62**(14), 9432– October (2000).
- [99] D. Khomskii. *Spin Electronics*. Springer Berlin, (2001).

- [100] Luis Brey. *Phys. Rev. B* **71**(17), 174426– May (2005).
- [101] Jeroen van den Brink, Giniyat Khaliullin und Daniel Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **83**(24), 5118–5121 Dec (1999).
- [102] Y.-F. Yang und K. Held. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**(21), 212401 (2007).
- [103] P. E. Kornilovitch. *Phys. Rev. Lett.* **84**(7), 1551– February (2000).
- [104] A. S. Alexandrov und A. M. Bratkovsky. *Phys. Rev. Lett.* **82**(1), 141– January (1999).
- [105] Elbio Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer-Verlag, (2003).
- [106] Susan Cox, J. Singleton, R. D. McDonald, A. Migliori und P. B. Littlewood. *Nat Mater* **7**(1), 25–30 January (2008).
- [107] Taka-hisa Arima. *Nat Mater* **7**(1), 12–13 January (2008).
- [108] Ch. Jooss, L. Wu, T. Beetz, R. F. Klie, M. Beleggia, M. A. Schofield, S. Schramm, J. Hoffmann und Y. Zhu. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**(34), 13597–13602 (2007).
- [109] L. Sudheendra, V. Moshnyaga, E. D. Mishina, B. Damaschke, Th. Rasing und K. Samwer. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(17), 172407 (2007).
- [110] V. Moshnyaga, K. Gehrke, O. I. Lebedev, L. Sudheendra, A. Belenchuk, S. Raabe, O. Shapoval, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo und K. Samwer. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **79**(13), 134413 (2009).
- [111] F. Giesen, B. Damaschke, V. Moshnyaga, K. Samwer und G. A. Müller. *Phys. Rev. B* **69**(1), 014421 Jan (2004).
- [112] J. Chakhalian, J. W. Freeland, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, G. Khaliullin, M. van Veenendaal und B. Keimer. *Science* **318**(5853), 1114–1117 (2007).

- [113] M. Ziese, H. C. Semmelhack, K. H. Han, S. P. Sena und H. J. Blythe. *Journal of Applied Physics* **91**(12), 9930–9936 (2002).
- [114] M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank und R. Ramesh. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**(9), 094413 (2008).
- [115] A. Tebano, C. Aruta, S. Sanna, P. G. Medaglia, G. Balestrino, A. A. Sidorenko, R. De Renzi, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, V. Bisogni und N. B. Brookes. *Physical Review Letters* **100**(13), 137401 (2008).
- [116] G. Herranz, M. Berkowski, E. Jedryka, M. Wojcik, F. Sanchez, M. Bibes und J. Fontcuberta. *Journal of Applied Physics* **93**(10), 8065–8067 (2003).
- [117] M. Bibes, S. Valencia, Ll. Balcells, B. Martínez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski und E. Jedryka. *Phys. Rev. B* **66**(13), 134416 Oct (2002).
- [118] J. Klein, J. B. Philipp, G. Carbone, A. Vigliante, L. Alff und R. Gross. *Phys. Rev. B* **66**(5), 052414– August (2002).
- [119] Georg M. Müller, Jakob Walowski, Marija Djordjevic, Gou-Xing Miao, Arunava Gupta, Ana V. Ramos, Kai Gehrke, Vasily Moshnyaga, Konrad Samwer, Jan Schmalhorst, Andy Thomas, Andreas Hutten, Gunter Reiss, Jagadeesh S. Moodera und Markus Müllenberger. *Nat Mater* **8**(1), 56–61 January (2009).
- [120] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, A. Arsenov und Ya. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **63**(18), 184433– April (2001).
- [121] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthelemy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour und A. Fert. *Phys. Rev. B* **69**(5), 052403– February (2004).
- [122] Gianluca Giovannetti, Sanjeev Kumar, Jeroen van den Brink und Silvia Picozzi. *Physical Review Letters* **103**(3), 037601 (2009).
- [123] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz und A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.* **89**(9), 097205– August (2002).

- [124] A. M. L. Lopes, J. P. Araujo, V. S. Amaral, J. G. Correia, Y. Tomioka und Y. Tokura. *Physical Review Letters* **100**(15), 155702 (2008).
- [125] A. von Hippel. *Rev. Mod. Phys.* **22**(3), 221– July (1950).
- [126] Kwan-Chi Kao. *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Academic Press, (2004).
- [127] Claude Ederer und Nicola A. Spaldin. *Phys. Rev. Lett.* **95**(25), 257601– December (2005).
- [128] Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Chang-Beom Eom, Karin M Rabe, Stephen K Streiffer und Jean-Marc Triscone. *Annual Review of Materials Research* **37**(1), 589–626 (2007).
- [129] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom und C. B. Eom. *Science* **306**(5698), 1005–1009 (2004).
- [130] Y. L. Li und L. Q. Chen. *Applied Physics Letters* **88**(7), 072905 (2006).
- [131] Oswaldo DiÁguez, Silvia Tinte, A. Antons, Claudia Bungaro, J. B. Neaton, Karin M. Rabe und David Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **69**(21), 212101– June (2004).
- [132] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov und A. K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**(9), 1988– March (1998).
- [133] A. Munkholm, S. K. Streiffer, M. V. Ramana Murty, J. A. Eastman, Carol Thompson, O. Auciello, L. Thompson, J. F. Moore und G. B. Stephenson. *Phys. Rev. Lett.* **88**(1), 016101– December (2001).
- [134] J. B. Neaton und K. M. Rabe. *Applied Physics Letters* **82**(10), 1586–1588 (2003).
- [135] Y. L. Li, S. Y. Hu, D. Tenne, A. Soukiassian, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. X. Xi, K. J. Choi, C. B. Eom, A. Saxena, T. Lookman und Q. X. Jia. *Applied Physics Letters* **91**(25), 252904 (2007).
- [136] Javier Junquera und Philippe Ghosez. *Nature* **422**(6931), 506–509 April (2003).

- [137] Dillon D. Fong, G. Brian Stephenson, Stephen K. Streiffer, Jeffrey A. Eastman, Orlando Auciello, Paul H. Fuoss und Carol Thompson. *Science* **304**(5677), 1650–1653 (2004).
- [138] Pablo Aguado-Puente und Javier Junquera. *Physical Review Letters* **100**(17), 177601 (2008).
- [139] M Dawber, N Stucki, C Lichtensteiger, S Gariglio und J-M Triscone. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(26), 264015 (6pp) (2008).
- [140] G. Gerra, A. K. Tagantsev, N. Setter und K. Parlinski. *Physical Review Letters* **96**(10), 107603 (2006).
- [141] Finlay D. Morrison, Derek C. Sinclair und Anthony R. West. *Journal of Applied Physics* **86**(11), 6355–6366 (1999).
- [142] V. Fritsch, J. Hemberger, M. Brando, A. Engelmayer, S. Horn, M. Klemm, G. Knebel, F. Lichtenberg, P. Mandal, F. Mayr, M. Nicklas und A. Loidl. *Phys. Rev. B* **64**(4), 045113– July (2001).
- [143] I Gonzalez, S Okamoto, S Yunoki, A Moreo und E Dagotto. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(26), 264002 (7pp) (2008).
- [144] H Zenia, G A Gehring und W M Temmerman. *New Journal of Physics* **9**(4), 105 (2007).
- [145] Elbio Dagotto. *Physics* **2**, 12 Feb (2009).
- [146] Naoyuki Nakagawa, Harold Y. Hwang und David A. Muller. *Nat Mater* **5**(3), 204–209 March (2006).
- [147] Luis Brey. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(10), 104423 (2007).
- [148] M.Yu. Kagan, D.I. Khomskii und M.V. Mostovoy. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **12**(2), 217–223 November (1999).
- [149] A. Bhattacharya, S. J. May, S. G. E. te Velthuis, M. Warusawithana, X. Zhai, Bin Jiang, J.-M. Zuo, M. R. Fitzsimmons, S. D. Bader und J. N. Eckstein. *Physical Review Letters* **100**(25), 257203 (2008).

- [150] C. Adamo, C. A. Perroni, V. Cataudella, G. De Filippis, P. Orgiani und L. Maritato. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **79**(4), 045125 (2009).
- [151] Arthur R. von Hippel. *Dielectrics and Waves*. Wiley, (1954).
- [152] Eric E. Fullerton, Ivan K. Schuller, H. Vanderstraeten und Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B* **45**(16), 9292– April (1992).
- [153] M. J. Hÿtch und M. Gandais. *Philosophical Magazine A* **72**(3), 619–634 (1995).
- [154] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. B. G. Teubner Stuttgart, (1997).
- [155] W. Buckel und R. Kleiner. *Supraleitung: Grundlagen und Anwendung*. VCH, (2003).
- [156] *Quantum Design, MPMS XL Hardware Reference Manual, 1996.*
- [157] *ANDEEN-HAGERLING, INC, AH2500A Operation and Maintenance Manual, 1994.*
- [158] Qingzhe Wen und D. R. Clarke. *Journal of Applied Physics* **83**(2), 1132–1140 (1998).
- [159] J G Ossandon, S Sergeenkov, P Esquinazi und H Kempa. *Superconductor Science and Technology* **18**(3), 325–329 (2005).
- [160] James C. Booth, J. A. Beall, D. A. Rudman, L. R. Vale und R. H. Ono. *Journal of Applied Physics* **86**(2), 1020–1027 (1999).
- [161] K. Gehrke, V. Moshnyaga, O. I. Lebedev, D. Kirilenk, G. Van Tendeloo und K. Samwer. *arXiv:0909.2155v2* (2009).
- [162] I. Leonov, N. Binggeli, Dm. Korotin, V. I. Anisimov, N. Stojic und D. Vollhardt. *Physical Review Letters* **101**(9), 096405 (2008).
- [163] James M. Rondinelli, Massimiliano Stengel und Nicola A. Spaldin. *Nat Nano* **3**(1), 46–50 January (2008).
- [164] Mondher Yahia und Habib Batis. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**(13), 2486–2494 (2003).

- [165] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov und A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**(5), 052105– August (2002).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. K. Samwer danke ich dafür, dass er mir den krönenden Abschluss dieser wissenschaftlichen Ausbildung ermöglicht hat. Seine besondere Art, seine ausgezeichnete Menschenkenntnis aber auch sein Sportsgeist und seine Fairness haben die Zeit im I. Physikalischen Institut besonders angenehm gemacht. Als Doktorvater hat Herr Samwer nicht nur den Weg für tolle Wissenschaft bereitet, sondern auch zu meiner persönlichen Weiterentwicklung beigetragen. Als vorbildlich habe ich seine Vorstellung einer modernen Wissenschaft mit vielen Gästen und internationalen Kooperationen empfunden.

Herrn Prof. Dr. Christian Jooss danke ich für die Übernahme des Koreferats und für die freundliche Zusammenarbeit im A2 Projekt. Seine Ideen und Kooperationen haben entscheidend zu neuen Erkenntnissen in der Physik der Manganat geführt und dieses Thema somit noch interessanter gemacht.

Vasily Moshnyaga danke ich für seine freundliche Unterstützung und die zahllosen Diskussionen über alle Aspekte des Lebens einschließlich Multiferroika und Grenzflächen. Mit seiner wissenschaftlichen und technischen Expertise und der richtigen Portion Kreativität koordiniert er die ständige Weiterentwicklung der MAD-Anlage (Technologie des 23. Jahrhunderts). Es war mir eine große Freude mit ihm zusammen an dieser Entwicklung teilzuhaben.

In diesem Zusammenhang danke ich Oleg Shapoval und Alexandr Belenchuk für ihre großartige Arbeit im MAD-Labor und ihre wertvollen Ideen für viele Details dieser einzigartigen Technologie.

Bernd Damaschke danke ich für sein wertvollen Tipps und seine ständige Bereitschaft jedes organisatorische Problem aus dem Weg zu räumen und dafür, immer ein offenes Ohr zu haben. Seine schlichtende Natur ist Diskussionen jeglicher Art, ob wissenschaftlich, politisch oder gesellschaftlich, immer zuträglich.

Ich danke Uta Filippich, Katrin Gehrke und Carsten Mahn für ihre Unterstützung bei der Laborarbeit und Hartmut Eichenberg, Elmar Gatzemeier und den Jungs aus der Werkstatt für jedwede technische Unterstützung. Ohne solch ein Team kompetenter und motivierter Kollegen wäre Experimentalphysik nicht möglich.

Ich danke Karsten Thiel, Michael Seibt, Oleg Lebedev, Jo Verbeeck und

Demid Kirilenko für die Ergebnisse im Bereich der Elektronenmikroskopie, die in Göttingen und am EMAT in Antwerpen erzielt wurden.

Gerrit Eilers, Markus Münzenberg und Thomas Ross danke ich für ihre ständige Motivation, das gelegentliche “auf die Erde zurückholen” und dafür, dass sie sich geduldig mit Details meiner Arbeit auseinandergesetzt haben.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts und des SFB 602 für jegliche Hilfe und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Letztendlich danke ich meiner Familie für ihren Rückhalt aus der Ferne und dem Kater “Kalle” dafür, dass er meine Eltern stets bei Laune hält.

Publikationsliste

- Interface controlled electronic variations in correlated heterostructures
K. Gehrke, V. Moshnyaga, O. I. Lebedev, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, und K. Samwer
arXiv:0909.2155v2, 2009
- Electrical nonlinearity in colossal magnetoresistance manganite films: Relevance of correlated polarons
V. Moshnyaga, K. Gehrke, O. I. Lebedev, L. Sudheendra, A. Belenchuk, S. Raabe, O. Shapoval, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, und K. Samwer
Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics),
79(13):134413, 2009
- Spin polarization in half-metals probed by femtosecond spin excitation
G. M. Müller, J. Walowski, M. Djordjevic, G.-X. Miao, A. Gupta, A. V. Ramos, K. Gehrke, V. Moshnyaga, K. Samwer, J. Schmalhorst, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, J. S. Moodera, und M. Münzenberg
Nature Materials, 8(1):56 61, 2009
- Negative refraction observed in a metallic ferromagnet in the giga-hertz frequency range
A. Pimenov, A. Loidl, K. Gehrke, V. Moshnyaga, und K. Samwer
Physical Review Letters, 98(19):197401, 2007
- A-site ordering versus electronic inhomogeneity in colossal magnetoresistive manganite films
V. Moshnyaga, L. Sudheendra, O. I. Lebedev, S. A. Koster, K. Gehrke, O. Shapoval, A. Belenchuk, B. Damaschke, G. van Tendeloo, und K. Samwer
Physical Review Letters, 97(10):107205, 2006

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Kai Gehrke

Geburtstag: 20.01.1978

Geburtsort: Bremerhaven

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

1984-1988: Grundschule Bokel

1988-1990: Orientierungsstufe Schulzentrum Beverstedt

1990-1994: Realschule Schulzentrum Beverstedt

1994-1997: Fachgymnasium Technik BBS Schiffdorf, Abitur Juni 1997

Zivildienst

04.08.1997 - 31.08.1998 in den Krankenanstalten der Stadt Bremerhaven,
Zentralkrankenhaus Reinkenheide

Hochschulausbildung

WiSe1998/1999-SoSe2009:

Studium der Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen

Vordiplom im Oktober 2000

Diplom im Juli 2004

Thema der Diplomarbeit: "Untersuchung der Domänenstruktur von Manganschichten mit magnetischer Kraftmikroskopie"