

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

**Magnetischer Austauschmechanismus
und Magnetotransport
in ferromagnetischen Doppelperowskiten
 $A_2BB'O_6$**

Petra Majewski

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. R. Gross

2. Univ.-Prof. Dr. D. Grundler

Die Dissertation wurde am 13.06.2006 bei der Technischen Universität München ein-
gereicht und durch die Fakultät für Physik am 16.08.2006 angenommen.

So dringt die Wissenschaft immer weiter vor, und dennoch müssen wir gestehen, daß das, was sie errungen hat, verschwindend gering ist neben dem, was noch dunkel und unerforscht vor uns liegt.

H. J. Klein¹

¹H. J. Klein, Astronomische Abende. Allgemein verständliche Unterhaltungen über Ergebnisse der Himmels-Erforschung. Herausgegeben von Dr. H. H. Kritzinger. 8. Auflage, E. H. Mayer Verlag Leipzig, 1920

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theorie der Doppelperowskite | 5 |
| 2.1 | Kristallstruktur | 5 |
| 2.2 | Kristallfeldaufspaltung | 7 |
| 2.3 | Magnetische Austauschwechselwirkung | 7 |
| 2.3.1 | Superaustausch | 8 |
| 2.3.2 | Doppelaustausch | 11 |
| 2.3.3 | Sarma-Fang-Kanamori-Terakura (SFKT) Modell | 12 |
| 2.4 | Bandstrukturrechnungen | 14 |
| 2.5 | Untergitterordnung | 16 |
| 2.6 | Symmetriebetrachtung des Hüpfprozesses | 18 |
| 3 | Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus | 19 |
| 3.1 | Grundlagen der XMCD Spektroskopie | 20 |
| 3.1.1 | Absorption von Photonen - Fermis Goldene Regel | 20 |
| 3.1.2 | XMCD - der Einfluß des Bahnmomentes | 22 |
| 3.1.3 | XMCD - der Einfluß des Spinmomentes | 23 |
| 3.1.4 | Die magneto-optischen Summenregeln | 25 |
| 3.2 | Messungen am ESRF in Grenoble | 27 |
| 3.2.1 | Experiment ID12 | 28 |
| 3.2.2 | Probenpräparation und Charakterisierung | 30 |
| 3.2.3 | XMCD-Messung und Auswertung der Daten | 31 |
| 3.3 | Ergebnisse und Diskussion | 36 |
| 3.3.1 | Sr_2CrWO_6 | 36 |
| 3.3.2 | Ca_2CrWO_6 | 38 |
| 3.3.3 | $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ | 39 |
| 3.3.4 | Sr_2FeWO_6 | 41 |
| 3.3.5 | Diskussion | 42 |
| 3.4 | Zusammenfassung | 46 |
| 4 | Theorie des elektrischen Transports | 49 |
| 4.1 | Transport in Metallen | 49 |
| 4.2 | Quanteninterferenzeffekte | 52 |
| 4.2.1 | Schwache Lokalisierung | 52 |
| 4.2.2 | Quantenkorrektur zur Elektron-Elektron Wechselwirkung | 55 |
| 4.3 | Kondo-Effekt | 56 |
| 4.4 | Zwei-Magnonen-Streuung | 57 |
| 4.5 | Ein-Magnonen-Streuung | 57 |
| 4.6 | Anisotroper MR und der Einfluß von Domänen | 58 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.7 | Metall-Isolator-Übergang | 60 |
| 4.7.1 | Perkolationstheorie | 61 |
| 4.7.2 | Metall-Isolator-Übergang auf Grund überlappender Bänder | 62 |
| 4.7.3 | Mott-Hubbard-Übergang | 63 |
| 4.7.4 | Anderson-Lokalisierung | 64 |
| 4.8 | Aktivierter Transport | 65 |
| 4.9 | Hüpftransport über lokalisierte Zustände | 65 |
| 4.9.1 | Hüpfprozesse zwischen nächsten Nachbarn | 66 |
| 4.9.2 | Hüpfprozesse über variable Distanzen | 66 |
| 4.10 | Hüpfprozesse von Polaronen | 68 |
| 5 | Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten | 73 |
| 5.1 | Stand der Forschung | 73 |
| 5.2 | Experimentelle Techniken der Dünnschichtpräparation und -analyse | 76 |
| 5.2.1 | UHV-Cluster-System | 77 |
| 5.2.2 | Röntgenanalyse | 82 |
| 5.2.3 | Transmissionselektronenmikroskopie | 83 |
| 5.2.4 | SQUID Magnetometer | 84 |
| 5.2.5 | Optische Lithographie | 84 |
| 5.2.6 | Magnetotransport | 86 |
| 5.3 | Schichtwachstum | 86 |
| 5.4 | Strukturanalyse und Magnetische Charakterisierung | 89 |
| 5.4.1 | Röntgenanalyse | 89 |
| 5.4.2 | HRTEM-EDAX Untersuchung | 94 |
| 5.4.3 | Magnetische Charakterisierung | 95 |
| 5.5 | Magnetotransport | 96 |
| 5.5.1 | Transportdaten | 98 |
| 5.5.2 | Analyse der Transportdaten | 106 |
| 5.5.3 | Diskussion | 112 |
| 5.6 | Zusammenfassung | 121 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 125 |
| | Literaturverzeichnis | 128 |
| | Danksagung | 139 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Kristallstruktur von SrTiO_3 und Sr_2CrWO_6 | 6 |
| 2.2 | Schematische Darstellung der kristallfeldaufgespaltenen d Orbitale | 7 |
| 2.3 | Schematische Darstellung des Superaustauschmodells | 9 |
| 2.4 | Superaustausch im Antiferromagneten $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ | 10 |
| 2.5 | Schematische Darstellung des Doppelaustauschmodells | 11 |
| 2.6 | Schematische Darstellung des Doppelaustausches bei Sr_2CrWO_6 | 12 |
| 2.7 | Austauschmechanismus bei Sr_2CrWO_6 im SFKT Modell | 13 |
| 2.8 | Magnetische Ordnung im SFKT Modell | 14 |
| 2.9 | Bandstruktur der Doppelperowskite Sr_2CrWO_6 und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ | 15 |
| 2.10 | Bandstruktur des Doppelperowskites Sr_2FeWO_6 | 16 |
| 2.11 | Schematische Darstellung des Fe/Mo Untergitters mit Antisiten Defekten | 17 |
| 2.12 | Symmetriebetrachtung des Hüpfprozesses bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ | 18 |
| | | |
| 3.1 | Extraktion eines XMCD Spektrums | 21 |
| 3.2 | Energieniveaudiagramm eines hypothetischen Atoms | 22 |
| 3.3 | Übergang $2p \rightarrow 3d$ | 23 |
| 3.4 | Röntgenspektrum $2p \rightarrow 5d$ | 24 |
| 3.5 | Graphische Erklärung der magneto-optischen Summenregeln | 26 |
| 3.6 | Europäische Synchrotronquelle ESRF | 27 |
| 3.7 | APPLE-II Undulator | 28 |
| 3.8 | Experiment ID12 | 29 |
| 3.9 | Mittels SQUID bestimmte Magnetisierungsdaten | 32 |
| 3.10 | Korrektur der XANES Spektren | 35 |
| 3.11 | XANES und XMCD Spektren für die ferromagnetischen Doppelperowskite | 37 |
| 3.12 | XMCD Hysteresekurve für Sr_2CrWO_6 | 38 |
| 3.13 | XMCD Hysteresekurve für $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ | 40 |
| 3.14 | XANES Spektren und Hysterese für Sr_2FeWO_6 | 41 |
| 3.15 | Vergleich der an W gemessenen XMCD Spektren | 42 |
| 3.16 | Vergleich der magnetischen Bahn- und Spinmomente | 43 |
| 3.17 | Korrelation zwischen T_C und m_S | 45 |
| | | |
| 4.1 | Schwache Lokalisierung: Sich selbst schneidende Trajektorien der Elektronenpropagation | 53 |
| 4.2 | Einfluß von Spin-Bahn Kopplung und magnetischen Störstellen auf die schwache Lokalisierung | 54 |
| 4.3 | Modifiziertes Bandschema zur Furukawastreuung | 58 |
| 4.4 | Anisotroper Magnetowiderstand | 59 |
| 4.5 | Auswirkung einer bevorzugten Magnetisierungsrichtung im Ferromagneten auf den AMR | 60 |
| 4.6 | Perkolation und Perkolationsschwelle | 61 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.7 | Metall-Isolator-Übergang auf Grund überlappender Bänder | 63 |
| 4.8 | Mott-Hubbard-Übergang | 63 |
| 4.9 | Zaanen-Sawatzky-Allen-Phasendiagramm | 64 |
| 4.10 | Anderson-Lokalisierung | 65 |
| 4.11 | Schematische Darstellung zu Hüpfprozessen über variable Distanzen | 67 |
| 4.12 | Gitterverzerrungen auf Grund von Polaronen | 69 |
| 4.13 | Lokalisierung auf Grund von Fluktuationen des spinabhängigen Potentials | 70 |
| | | |
| 5.1 | Relevanz von ASD für die magnetischen Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ | 74 |
| 5.2 | Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen | 74 |
| 5.3 | Transportverhalten von reduziertem SrTiO_3 | 75 |
| 5.4 | Schemazeichnung des UHV-Systems | 77 |
| 5.5 | Schemazeichnung der PLD Kammer | 78 |
| 5.6 | Wachstumsmoden | 80 |
| 5.7 | Schematische Erklärung von RHEED Oszillationen | 80 |
| 5.8 | Schemazeichnung des Rasterkraftmikroskops | 81 |
| 5.9 | Vierkreis-Diffraktometer | 82 |
| 5.10 | Schematische Darstellung der Bragg-Bedingung | 83 |
| 5.11 | Optische Lithographie | 85 |
| 5.12 | AFM Bild eines Sr_2CrWO_6 Films | 87 |
| 5.13 | Frank-Van-der-Merwe Wachstum von Sr_2CrWO_6 | 88 |
| 5.14 | Einheitszelle von Sr_2CrWO_6 | 90 |
| 5.15 | Röntgendiffraktometrie-Messung einer $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{SrTiO}_3$ Probe | 91 |
| 5.16 | Rockingkurven von Sr_2CrWO_6 Filmen | 91 |
| 5.17 | Röntgendiffraktometrie-Messung einer $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ Probe | 92 |
| 5.18 | Simulation der Intensität des Ordnungsreflexes | 93 |
| 5.19 | Röntgenreflektometrie-Messung einer $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ Probe | 93 |
| 5.20 | HRTEM und EDAX Analyse | 94 |
| 5.21 | SQUID Magnetisierungsdaten einer $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ Probe | 95 |
| 5.22 | Orientierung des Magnetfeldes bezüglich des Strompfades | 97 |
| 5.23 | Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $\rho(T)$ | 98 |
| 5.24 | $MR(H)$ und $MR(T)$ Daten der VRH-Brücke c | 99 |
| 5.25 | $MR(H)$ und $MR(T)$ Daten der VRH-Brücke a | 100 |
| 5.26 | Hysteretisches Verhalten des $MR(H)$ | 101 |
| 5.27 | $MR(H)$ und $MR(T)$ Daten einer metallischen Probe | 102 |
| 5.28 | Hysterese des MR-Effektes einer metallischen Probe | 103 |
| 5.29 | Hall-Effekt Messung | 104 |
| 5.30 | Nichtlinearität der Hall-Daten | 104 |
| 5.31 | Fit der $\rho(T)$ Daten der VRH-Proben | 106 |
| 5.32 | Fit der $\rho(T)$ Daten der metallischen Proben | 108 |
| 5.33 | Fit der Temperaturabhängigkeit von $ MR(14\text{T}) $ | 109 |
| 5.34 | Fit von $MR(H)$ mit dem Modell der Spinpolaronen | 111 |
| 5.35 | Fitparameter der Analyse von $MR(H)$ | 112 |
| 5.36 | Transportverhalten von Sr_2CrWO_6 Filmen auf LaAlO_3 | 114 |
| 5.37 | Einfluß des Grades der Dotierung x auf $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ | 115 |
| 5.38 | Schematische Zeichnung einer ungeordneten Probe | 116 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Charakterisierung der XMCD-Proben | 31 |
| 3.2 | Toleranzfaktoren | 39 |
| 3.3 | Ergebnis der XMCD Messungen | 42 |
| 4.1 | Perkolationsschwellen für verschiedene Gittertypen | 62 |
| 5.1 | PLD Wachstumsparameter | 89 |
| 5.2 | Fitparameter der $\rho(T)$ Daten der VRH-Proben | 107 |
| 5.3 | Fitparameter der $\rho(T)$ Daten der metallischen Proben | 108 |
| 5.4 | Fitparameter der $ MR(14T) $ Daten | 110 |

Kapitel 1

Einleitung

Die Elektronik, im herkömmlichen Sinne, basiert auf der Bewegung und Speicherung von elektrischer Ladung. Hierbei wird die Beweglichkeit und Dichte von Elektronen im Festkörper ausgenutzt und manipuliert, der Elektronenspin bleibt jedoch unberücksichtigt.

Eine aktuelle Weiterentwicklung der Elektronik und ein Bereich aktiver Forschung ist die *Spin- und Magnetoelektronik* (z.B. [123, 170, 171]), bei welcher zusätzlich der Spinfreiheitsgrad der Ladungsträger für neue technologische Anwendungen ausgenutzt werden soll.

Durch die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (engl. *Giant Magnetoresistance, GMR*) [6, 14] erfuhr das Gebiet der Spinelektronik sowohl von wissenschaftlicher als auch von industrieller Seite große Aufmerksamkeit. Dies führte dazu, daß 1998, ca. 10 Jahre nach seiner Entdeckung, der GMR bereits Anwendung in Festplattenleseköpfen fand [70]. Das Prinzip des GMR-Effektes basiert auf dem spinabhängigen Transport durch eine Heterostruktur aus zwei ferromagnetischen Metallen, welche durch eine nicht-magnetische Zwischenschicht voneinander getrennt sind. Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Elektrons abhängig von der Orientierung seines Spins, für die Streuzeiten gilt $\tau_{\uparrow} \neq \tau_{\downarrow}$. Betrachtet man z.B. eine Cr/Fe Schichtstruktur, so erfahren bei paralleler Ausrichtung der Fe Schichten die Elektronen mit einem zu der Magnetisierung von Fe parallelen Spin nur eine geringe spinabhängige Streuung und bilden einen niederresistiven Leitungskanal. Bei antiferromagnetischer Orientierung der Fe Lagen kommt es für alle Elektronen zu einer erhöhten spinabhängigen Streuung und es kann sich kein niederresistiver Leitungskanal ausbilden¹ [6].

Für die auf den MR-Effekten beruhenden Bauelemente ist auch der Begriff *Zweitor-Bauelemente* gebräuchlich. Hierbei wird der Widerstand, gemessen zwischen den beiden Toren, durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes manipuliert. Das Arbeitsgebiet, welches sich mit diesen Zweitor-Bauelementen beschäftigt, wird als *Magnetoelektronik* bezeichnet. Neben den auf MR-Effekten basierenden Anwendungen wurden auch *Dreitor-Bauelemente* vorgeschlagen, deren Funktionsweise auf der Manipulation des Elektronenspins beruht. Ein Beispiel hierfür ist der, in Analogie zur Halbleiterelektronik, von Datta und Das [26] vorgeschlagene Spin-Transistor. Wie auch das GMR-Bauteil besteht der Spin-Transistor aus zwei ferromagnetischen Elektroden und einer nicht-magnetischen Zwischenschicht. Im Gegensatz zum GMR-Element verfügt der Spin-Transistor über eine zusätzliche Steuerelektrode, welche die Manipulation der Elektronenspins in der nicht-magnetischen Schicht erlaubt. Die beiden ferromagnetischen Elektroden dienen zur Injektion und Detektion der Spins. Um dies gegenüber der auf passiven MR-Elementen beruhenden Magnetoelektronik abzugrenzen, wird

¹Neben dem GMR sind auch eine Reihe von weiteren MR-Effekten, wie z.B. der Tunnelmagnetowiderstand (engl. *Tunneling Magnetoresistance, TMR*, für einen Übersichtsartikel siehe z.B. [57]), von wissenschaftlichem und technologischem Interesse. Für eine Diskussion der MR-Effekte, ihrer physikalischen Grundlagen und Anwendungen sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [17, 59, 112]).

der Bereich der auf Spinmanipulation basierenden Bauelemente als *Spinelektronik* bezeichnet [59].

Eine gemeinsame Eigenschaft der Spin- und Magnetoelektronik-Bauteile ist die Verwendung von ferromagnetischen Materialien. Ein entscheidender Faktor bei der Auswahl der Materialien für die Anwendung ist ihre Spinpolarisation P . Sie ist definiert als:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (1.1)$$

mit der Zustandsdichte N_{\uparrow} , N_{\downarrow} der Spin- \uparrow respektive Spin- \downarrow Elektronen an der Fermikante [177]. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß bei Untersuchungen des elektrischen Transports nicht allein die Zustandsdichte an der Fermikante über das Verhalten entscheidet. Dies wird deutlich bei der Betrachtung von Materialien wie Ni, bei denen sowohl schwere d-Elektronen als auch leichte s-Elektronen am Fermineiveau vorliegen: die Zustandsdichte wird durch die d-Elektronen, der Transport hingegen durch die s-Elektronen dominiert [102]. Die Spinpolarisation eines Materials bezüglich des elektrischen Transports ist daher über die Stromdichten J_{\uparrow} und J_{\downarrow} der Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Elektronen definiert [57]:

$$P_{\text{T}} = \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}}. \quad (1.2)$$

Betrachtet man den Fall des diffusiven Transports in einem isotropen Metall, so gilt für die Abhängigkeit von J_{σ} ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) von der Zustandsdichte

$$J_{\sigma} \propto \langle Nv^2 \rangle_{\sigma} \tau_{\sigma}$$

mit der Fermigeschwindigkeit v_{σ} und der Streuzeit τ_{σ} . Unter der Annahme einer spinunabhängigen Streuzeit, $\tau_{\uparrow} = \tau_{\downarrow}$, ergibt sich für die Spinpolarisation bei diffusivem Transport

$$P_{\text{T}}^{\text{diff}} = \frac{\langle Nv^2 \rangle_{\uparrow} - \langle Nv^2 \rangle_{\downarrow}}{\langle Nv^2 \rangle_{\uparrow} + \langle Nv^2 \rangle_{\downarrow}}. \quad (1.3)$$

Betrachtet man hingegen den ballistischen Transport an der Grenzfläche zwischen einem Ferromagneten und einem nicht-magnetischen Material so gilt für J_{σ}

$$J_{\sigma} \propto \langle Nv_z \rangle_{\sigma}.$$

z ist hierbei parallel zur Normalen der Grenzfläche. Die Spinpolarisation bei ballistischem Transport ist daher gegeben durch

$$P_{\text{T}}^{\text{ball}} = \frac{\langle Nv_z \rangle_{\uparrow} - \langle Nv_z \rangle_{\downarrow}}{\langle Nv_z \rangle_{\uparrow} + \langle Nv_z \rangle_{\downarrow}}. \quad (1.4)$$

Bei (1.4) wurde eine ideale Grenzfläche angenommen, d.h. die Barriere ist transparent und die Transmissionswahrscheinlichkeit $T = 1$.

Wird nun eine Barriere zwischen die beiden Elektroden eingebracht, wie z.B. bei Tunnelexperimenten oder nicht-idealen Grenzflächen, so ist die Transmissionswahrscheinlichkeit $0 < T < 1$. Der Ausdruck für J_{σ} ist für diesen Fall komplexer, da die Zustandsdichte mit dem Tunnelmatrixelement $|M_{\sigma}|^2$ gewichtet werden muß.

Für den Grenzfall einer undurchlässigen Barriere, $T \ll 1$, ergibt sich die Beziehung $J_{\sigma} \propto \langle Nv_z^2 \rangle_{\sigma}$ und damit ein zu (1.3) analoger Ausdruck für die Spinpolarisation.

Für eine weiterführende Diskussion der Spinpolarisation sei an dieser Stelle auf die Literatur

verwiesen [23, 57, 102].

Für die Anwendung in der Spin- und Magnetoelektronik besitzt ein Material idealer Weise *halbmetallische Eigenschaften*, d.h. es gilt $P_T = 100\%$.

Um nicht nur für wissenschaftliche Untersuchungen unter Laborbedingungen interessant zu sein, sondern auch für die praktische Anwendung in z.B. Speicherbausteinen, müssen die halbmetallischen Ferromagnete zudem eine hohe Curie-Temperatur T_C aufweisen, welche weit oberhalb der Raumtemperatur liegt.

Materialien mit aus der Theorie vorhergesagten, halbmetallischen Eigenschaften und einem hohen T_C sind beispielsweise²

- dotierte Manganate wie $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($T_C \sim 370\text{K}$ [158])
- CrO_2 ($T_C = 392\text{K}$ [23])
- Doppelperowskite wie Sr_2CrWO_6 ($T_C = 453\text{K}$ [116])
- Magnetit (Fe_3O_4 , $T_C = 858\text{K}$, siehe z.B. [67])
- Heusler-Legierungen wie Co_2FeSi ($T_C = 1100\text{K}$, siehe z.B. [65]).

Aus der Gruppe an möglicherweise anwendungsrelevanten Materialien wurden für diese Arbeit die ferromagnetischen Doppelperowskite als Thema gewählt.

Die seit über 40 Jahren bekannten Doppelperowskite (siehe z.B. [116]) rückten 1998 wieder in das Zentrum wissenschaftlichen Interesses, als für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($T_C \sim 410\text{K} - 450\text{K}$) durch Bandstrukturrechnungen die Halbmetallizität vorhergesagt und zudem experimentell an polykristallinen Proben ein Tunnelmagnetowiderstand von 10% bei Raumtemperatur gemessen wurde [85]. Diese Publikation stimulierte die Forschung an Doppelperowskiten auf experimentellem und theoretischem Gebiet.

Trotz der vermehrten Aktivitäten gibt es noch immer bezüglich der Physik der Doppelperowskite offene Fragestellungen, wie die nach dem Mechanismus des magnetischen Austausches bei ferromagnetischen Doppelperowskiten. Dieses grundlagenorientierte Thema bildet den ersten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Hierbei werden die Vorhersagen des Sarma-Fang-Kanamori-Terakura (SFKT) Modells, welches die magnetische Wechselwirkung bei ferromagnetischen Doppelperowskiten beschreibt, mittels der Methodik des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus experimentell überprüft.

Der zweite thematische Schwerpunkt liegt im anwendungsnahen Bereich der Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichtproben des Materials Sr_2CrWO_6 . Im Gegensatz zu dem sehr intensiv untersuchten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (siehe z.B. [135]) sind die Eigenschaften von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen noch nicht so weitreichend bekannt. Insbesondere ist hierbei die Untersuchung der Magnetotransporteigenschaften der Filme von Interesse.

In *Kapitel 2* wird zunächst ein Überblick über die Theorie der Doppelperowskite gegeben. Dies beinhaltet die Diskussion der Kristallstruktur und des magnetischen Austauschmechanismus, sowie eine Zusammenfassung der relevanten Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen. Ebenso wird auf die den Doppelperowskiten eigene Problematik der Untergitterunordnungsdefekte eingegangen.

Kapitel 3 thematisiert die Experimente zum magnetischen Austauschmechanismus in ferromagnetischen Doppelperowskiten. Einleitend werden die physikalischen Grundlagen des

²für eine Übersicht von hauptsächlich oxidischen Halbmetallen siehe z.B. Ziese [177] (und Referenzen darin)

magnetischen Röntgenzirkulardichroismus, der experimentelle Aufbau und die Messungen an der europäischen Synchrotronquelle ESRF dargestellt. Dies ist gefolgt von der Diskussion der Ergebnisse und dem Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen. Es wird gezeigt, daß die experimentellen Resultate in guter Übereinstimmung sind mit den Vorhersagen des SFKT-Modells und den Bandstrukturrechnungen. Zudem ergibt sich ein Skalierungsverhalten des am nicht-magnetischen B' Ion induzierten Spinmomentes mit der Curie-Temperatur. Dies verdeutlicht die Relevanz des Grades der Delokalisierung des itineranten B' Elektrons für die Stärke des magnetischen Austauschmechanismus.

Da die Untersuchung der Magnetotransporteigenschaften von dünnen Filmen ein Teil des zweiten Schwerpunkts dieser Arbeit darstellt, werden in *Kapitel 4* zunächst die theoretischen Modelle der für die spätere Datenauswertung relevanten Transportprozesse diskutiert.

Die Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen bildet *Kapitel 5*. Hierbei wird, nach dem einleitenden Literaturüberblick, zunächst auf die verwendeten experimentellen Techniken eingegangen, gefolgt von der Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse. Es wird gezeigt, daß die Implementierung einer NdGaO_3 Zwischenschicht zwischen das SrTiO_3 Substrat und den Sr_2CrWO_6 Film die Untersuchung der Magnetotransporteigenschaften des Doppelperowskitfilms ermöglicht, ohne dessen Mosaizität stark zu erhöhen. Die Filme besitzen ein reichhaltiges Transportverhalten, welches im Rahmen der Transportmodelle diskutiert wird.

Abschließend werden in *Kapitel 6* die Ergebnisse zu beiden thematischen Schwerpunkten dieser Arbeit zusammengefaßt.

Kapitel 2

Theorie der Doppelperowskite

Materialien aus der Gruppe der Perowskite und Doppelperowskite zeigen ein reichhaltiges Spektrum an unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Besonders anschaulich ist dies im Bereich der elektrischen Transporteigenschaften von Übergangsmetalloxiden: es finden sich sowohl Isolatoren als auch Hochtemperatur-Supraleiter welche in der Perowskitstruktur, respektive in einer Perowskit-*artigen* Struktur, vorliegen. Ebenso wurden (Doppel-)Perowskite entdeckt, welche z.B. ferroelektrische, -elastische und -magnetische Eigenschaften aufweisen. Auf Grund dieser Diversität finden die Materialien Anwendung in den unterschiedlichen technologischen Bereichen, als Beispiele seien an dieser Stelle ihr Einsatz als Katalysatoren, Dielektrika, aber auch - auf Grund eines hohen Riesenmagnetowiderstandes - im Bereich der Sensorik genannt (für Übersichtsartikel zu den (Doppel-)Perowskiten siehe z.B. [12, 120]).

Aus der großen Vielfalt an doppelperowskitischen Materialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wurde als thematischer Schwerpunkt dieser Arbeit die Gruppe der ferromagnetischen Doppelperowskite ausgewählt. Die grundlegenden Eigenschaften dieser Materialien - ihre Kristallstruktur, der magnetische Austauschmechanismus, sowie die Bandstruktur - sollen nun im Folgenden diskutiert werden.

2.1 Kristallstruktur

Das Oxid CaTiO_3 wurde 1839 von Gustav Rose im Ural-Gebirge entdeckt und nach dem russischen Mineralogen L.A. Perowskit benannt. Mit dem Begriff *Perowskit* wird ebenfalls die Kristallstruktur bezeichnet, in der dieses Material vorliegt. Interessanter Weise liegt CaTiO_3 allerdings nicht in der idealen *kubischen* Perowskitstruktur vor, sondern ist - auf Grund der Größe des Ca^{2+} Ions - orthorhombisch verzerrt. Ein kubisches Perowskit ist hingegen das in Abbildung 2.1(a) schematisch dargestellte SrTiO_3 .

Ein oxidisches Perowskit¹ hat die Stöchiometrie ABO_3 , wobei das A-Ion ein großes Kation und das B-Ion ein kleines Metallkation ist. Bei einem kubischen Perowskit besetzt das A-Ion (in Abb. 2.1(a) Sr^{2+}) die Eckplätze der kubischen Zelle - sie bilden also ein einfachkubisches Untergitter. Im Zentrum der Einheitszelle befindet sich das B-Ion (z.B. Ti^{4+}), welches von einem Sauerstoffoktaeder umgeben ist. Die Sauerstoffionen befinden sich hierbei in den Zentren der Seitenflächen der kubischen Zelle.

Eine Störung der kubischen Symmetrie wird durch den 1926 von Goldschmidt eingeführten

¹Es existieren auch nicht-oxidische Materialien ABX_3 , welche in der Perowskit-Kristallstruktur vorliegen, wie z.B. KMgF_3 [12], KMnF_3 und CsPbCl_3 ([43] und Referenzen darin). Im Folgenden sollen jedoch nur die oxidischen Perowskite betrachtet werden.

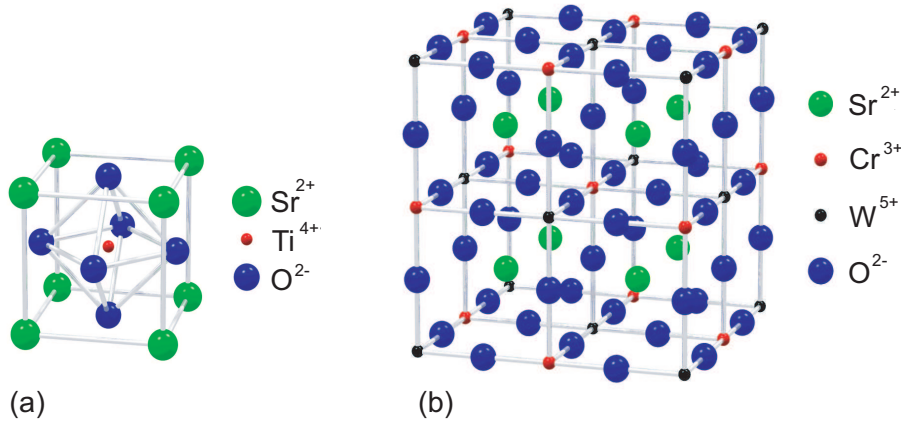


Abbildung 2.1: Darstellung der Kristallstruktur (a) des Perowskites SrTiO₃ und (b) des Doppelperowskites Sr₂CrWO₆. Nach [118].

Toleranzfaktor f ausgedrückt:

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

mit den Ionenradien r_A , r_B und r_O (für einen Übersichtsartikel siehe z.B. [55] und Referenzen darin). Nur wenn der Toleranzfaktor nahe Eins ist, ergibt sich eine kubische Einheitszelle. Die strukturelle Verzerrung der Einheitszelle bei $f \neq 1$ wird ausgelöst durch eine Drehung und/oder Verkipfung des Sauerstoffoktaeders auf Grund eines ungünstigen Verhältnisses der Ionenradien.

Erlaubt man die Besetzung des B-Platzes mit zwei verschiedenen Ionen B und B', so ergibt sich die erweiterte Stöchiometrie AB_xB'_{1-x}O₃. Für den Fall $x = 0,5$ und bei einer alternierenden Besetzung des B-Platzes mit B und B' Ionen bezeichnet man das Material als *Doppelperowskit* A₂BB'O₆. Diese komplexe Kristallstruktur ist in Abbildung 2.1(b) für den kubischen Doppelperowskiten Sr₂CrWO₆ dargestellt.

Liegt hingegen keine Untergitterordnung der B und B' Ionen vor, d.h. bei einer zufälligen Verteilung dieser Ionen, ist die Bezeichnung des Materials als *Mischkristall* zutreffender.

Auch für Doppelperowskite kann der Grad der strukturellen Verzerrung des Kristallgitters durch den Toleranzfaktor beschrieben werden. Hierbei wird in (2.1) der Ionenradius am B-Platz durch einen aus den Radien der B- und B'-Ionen gemittelten Wert $\langle r_B \rangle$ ersetzt. Eine Abweichung von der idealen Struktur mit $f = 1$ geht einher mit der Drehung und/oder Verkipfung des Sauerstoffoktaeders und damit mit einer Abweichung der B-O-B'-O-B Bindungswinkel von 180°. Dieses hat weitreichende Auswirkungen auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Materialien. Die Relevanz von strukturellen Verzerrungen für den magnetischen Austausch in ferromagnetischen Doppelperowskiten wird in Abschnitt 3.3.2 erneut aufgegriffen und an Hand von experimentellen Ergebnissen diskutiert.

Im Folgenden sei die Diskussion der Doppelperowskite auf jene Gruppe an Verbindungen eingeschränkt, bei denen sich auf dem A-Platz ein Erdalkalimetallion, auf dem B-Platz ein magnetisches Übergangsmetallion und auf dem B'-Platz ein nicht-magnetisches Ion befindet.

2.2 Kristallfeldaufspaltung

Zur Beschreibung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Perowskiten ist neben den Hundischen Regeln, welche die Besetzung der Atomshalen im Grundzustand beschreiben, auch der Einfluß des Kristallfeldes, hervorgerufen durch die Coulombabstoßung der umgebenden Ionen, relevant.

Zur Veranschaulichung sei ein 3d-Übergangsmetallion auf dem B-Platz einer Perowskitstruktur betrachtet. Der das Ion umgebende Sauerstoffoktaeder erzeugt ein nicht zu vernachlässigendes Kristallfeld, welches eine energetische Aufspaltung der fünffach entarteten d-Orbitale verursacht (Abbildung 2.2). Die d-Orbitale werden in zwei Niveaus aufgespalten, das dreifach entartete t_{2g} Niveau (d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} Orbitale) und das zweifach entartete e_g Niveau ($d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$ Orbitale). Die e_g Orbitale sind in Richtung der Sauerstoffionen orientiert und es kommt daher zu einem stärkeren Überlapp mit den Sauerstoff 2p Orbitalen als bei den t_{2g} Orbitalen. Aus diesem Grund sind die t_{2g} Orbitale gegenüber den e_g Orbitalen energetisch begünstigt [157]. Die Energiedifferenz zwischen den e_g und den t_{2g} Orbitalen wird als *Kristallfeldenergie* Δ bezeichnet.

Gemäß der ersten Hundischen Regel erfolgt der Einbau der Elektronen in die Orbitale so, daß der Spin S maximal wird (*high-spin* Zustand). Hieraus resultiert eine energetische Aufspaltung J_H zwischen den Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Elektronen, J_H wird als *Hundsche Kopplungsenergie* bezeichnet. Gilt $\Delta > J_H$, so wird die erste Hundische Regel gebrochen und zunächst alle t_{2g} Orbitale voll besetzt, bevor es zum Einbau von Elektronen in die e_g Orbitale kommt (*low-spin* Zustand).

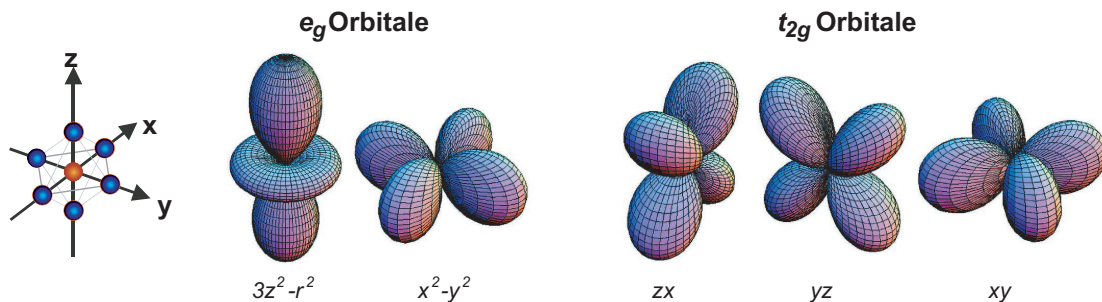


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der kristallfeldaufgespaltenen d Orbitale. [157]

2.3 Magnetische Austauschwechselwirkung

Im Folgenden werden die Grundlagen des Phänomens des kollektiven Magnetismus diskutiert. Hierbei handelt es sich um die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten in einem Material, welche unterhalb der Curie-Temperatur T_C zum Auftreten einer langreichweitigen, magnetischen Ordnung führt.

Der Beitrag der klassischen Dipol-Dipol Wechselwirkung ist hierbei zu klein, um bei Temperaturen oberhalb von $T \sim 1,2\text{K}$ eine magnetische Ordnung zu bewirken [59, 113].

Bei den auf der Coulomb-Abstoßung und dem Pauli-Prinzip beruhenden magnetischen Austauschwechselwirkungen, welche zu einer langreichweitigen Ordnung führen, unterscheidet man zwischen dem *direkten* und dem *indirekten Austausch*.

Bei dem *direkten* Austausch wird die Wechselwirkung zwischen den sich überlappenden Elektronenhüllen magnetischer Gitteratome betrachtet (siehe z.B. [87]). Im *Heisenberg Mo-*

dell wird dieses Problem durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j . \quad (2.2)$$

Hierbei wird über alle Teilchen i, j des Systems summiert. \hat{S}_i (\hat{S}_j) ist der Operator des Spins des Teilchens i (j) und J_{ij} ist die Austauschkonstante zwischen dem i -ten und dem j -ten Spin [113]. Zumeist wird nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn betrachtet und J_{ij} durch J ersetzt. Für $J > 0$ ist die parallele Ausrichtung der Spins, also der ferromagnetische Zustand, energetisch begünstigt. Für $J < 0$ sind die Spins antiferromagnetisch angeordnet. Allerdings ist auf Grund des nicht ausreichenden Überlapps der benachbarten Orbitale der direkte Austausch in Festkörpern nur von geringer Relevanz [113].

Neben dem direkten Austausch gibt es eine Reihe an *indirekten* Austauschmechanismen. Im Folgenden werden nur die für diese Arbeit relevanten Mechanismen, der Superaustausch (Abschnitt 2.3.1), der Doppelaustausch (Abschnitt 2.3.2) und das SFKT-Modell (Abschnitt 2.3.3) diskutiert, für weitere Modelle sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [87, 113]).

2.3.1 Superaustausch

Beim Superaustausch betrachtet man das (virtuelle) Hüpfen eines Elektrons zwischen zwei magnetischen Ionen. Im Allgemeinen findet dieser Prozeß, wie z.B. im Fall des Oxids LaMnO_3 , über ein dazwischenliegendes Sauerstoffion statt. Dieses Detail ist zur Beschreibung des eigentlichen Mechanismus in der Regel nicht sehr wichtig, deshalb wird es im Folgenden zunächst vernachlässigt. Für das Zustandekommen eines Hüpfprozesses ist es lediglich notwendig, daß die wechselwirkenden Orbitale überlappen, da sonst die Hüpfamplitude $t = 0$ ist.

Zu Beginn sei der Superaustausch für den Fall von nicht-entarteten Niveaus betrachtet, wie es in Abbildung 2.3 (a) und (b) am Beispiel von zwei zueinander gerichteten d_{z^2} Orbitalen (180° Austausch) gezeigt ist.

Haben die Elektronen, wie in Teilbild 2.3(a) dargestellt, die gleiche Spinrichtung, so verbietet das Pauli-Prinzip ein Hüpfen der Elektronen. Daher ist für diesen Fall der aus dem Prozeß resultierende Energiegewinn $\Delta E = 0$.

Betrachtet man den Fall der antiparallelen Orientierung der Spins, siehe Teilbild 2.3(b), so ist ein Hüpfen der Elektronen möglich. Die den Prozeß bestimmenden Parameter sind hierbei die Coulomb-Energie U und die Hüpfamplitude t , wobei t ein Maß für die durch die Delokalisierung gewonnene Energie ist. Das Problem wird im Folgenden im Rahmen des *Hubbard-Modells* für $U/t \gg 1$ betrachtet. Der Hamiltonoperator ergibt sich zu (siehe z.B. [59, 113]):

$$\hat{H} = \hat{H}_t + \hat{H}_U = \left[-t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) \right] + \left[U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \right] . \quad (2.3)$$

\hat{H}_t steht hierbei für den Beitrag der kinetischen Energie. Der Operator $c_{i\sigma}^+$ (resp. $c_{i\sigma}$) erzeugt (resp. vernichtet) ein Elektron mit Spin σ am Ort i . Es wird hierbei nur über benachbarte Plätze $i < j$ summiert, unter Ausschluß von Mehrfachbesetzungen auf Grund des Pauli-Prinzips. \hat{H}_U beschreibt die potentielle Energie, welche bei diesem Prozeß zur doppelten Besetzung eines Zustandes notwendig ist. Hierbei zählt $n_{i\sigma}$ die Elektronen mit Spin σ am Ort i .

Für den Grenzfall $t = 0$ findet kein Hüpfprozeß statt, der energetisch bevorzugte Zustand ist die Einfachbesetzung der Niveaus. Für $t > 0$ führt der virtuelle (da $U/t \gg 1$) Hüpfprozeß

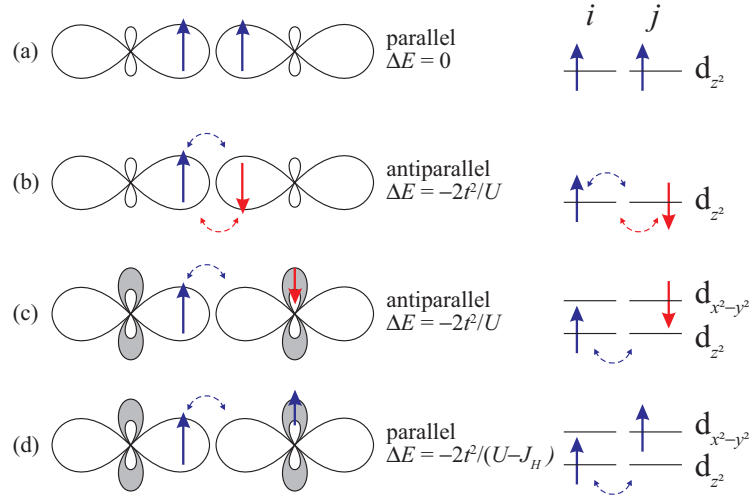


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Superaustauschmodells für den Fall von nicht-entarteten Niveaus ((a), (b)) und zusätzlich auftretende Konfigurationen bei zweifach entarteten Niveaus ((c), (d)). [113]

zur Absenkung der Gesamtenergie. Nach Störungstheorie zweiter Ordnung beträgt der Energiegewinn des in Abb. 2.3(b) dargestellten Prozesses $\Delta E = -2t^2/U$. Somit wird deutlich, daß der Superaustausch bei nicht-entarteten Niveaus auf Grund des Pauli-Verbots den antiferromagnetischen Austausch energetisch bevorzugt, welcher durch virtuelles Hüpfen vermittelt wird.

Wird eine zweifache Entartung der Energieniveaus zugelassen, so treten zu den zwei bereits diskutierten Konfigurationen noch zwei weitere auf. Hierbei kann der Hüpfprozeß nur zwischen zueinander gerichteten Orbitalen stattfinden, da auf Grund mangelnden Überlapps der orthogonalen Orbitale $t_{\text{orth}} = 0$ ist. In Abbildung 2.3 (c) und (d) ist dies schematisch für den Fall zweifacher Entartung der Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ gezeigt. Ein Hüpfprozeß ist hierbei wegen $t_{\text{orth}} = 0$ nur zwischen den d_{z^2} Orbitalen möglich.

Für den in Teilbild 2.3(c) dargestellten Prozeß ergibt sich, analog zur obigen Diskussion, ein Energiegewinn von $\Delta E = -2t^2/U$, jedoch verursacht er eine Verletzung der ersten Hundschen Regel [113].

Auf Grund des durch die Entartung zur Verfügung stehenden, zweiten Niveaus ist die Anwesenheit von zwei Elektronen mit parallelem Spin an einem Gitterplatz i gemäß dem Pauli-Prinzip erlaubt. Die dadurch zusätzlich im zweifach entarteten System erlaubte Konfiguration ist in Teilbild 2.3(d) dargestellt. Das Elektron gewinnt hierbei durch das Hüpfen zusätzlich die Hundsche Kopplungsenergie J_H . Der gesamte Energiegewinn beträgt $\Delta E = -2t^2/(U - J_H)$. Somit ist für den Fall der zweifachen Entartung der in Abb. 2.3(d) gezeigte, ferromagnetische Zustand energetisch bevorzugt. Hierbei wurde berücksichtigt, daß üblicher Weise gilt: $U \gg J_H$ [59].

Geht man von diesen Modellsystemen zur Beschreibung von realen oxidischen Materialien über, so ist die Diskussion ungleich komplexer. Unter anderem muß nun neben der konkreten Orbitalstruktur auch die Wechselwirkung mit den Sauerstofforbitalen berücksichtigt werden. Die magnetische Austauschwechselwirkung im Rahmen des Superaustausches kann jedoch allgemein durch die drei *Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln* (GKA-Regeln) [54, 91] vorhergesagt werden:

1. Der 180° Austausch zwischen gefüllten oder leeren Orbitalen ist stark und antiferroma-

gnetisch.

2. Der 180° Austausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital ist schwach und ferromagnetisch.
3. Der 90° Austausch zwischen gefüllten Orbitalen ist schwach und ferromagnetisch.

Diese Regeln treffen in der Mehrzahl der Fälle zu. Für eine ausführliche Diskussion dieser Regeln und ihres physikalischen Hintergrundes sei auf die Literatur verwiesen (siehe z.B. [79, 59, 113]).

Für die ferromagnetischen Doppelperowskite, bei denen sich auf dem B-Platz ein magnetisches Übergangsmetallion und auf dem B'-Platz ein nicht-magnetisches Ion befindet, wie z.B. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, wurde der magnetische Austausch zunächst im Rahmen des Superaustauschmodells diskutiert (siehe z.B. [48, 111]). Hier liegt eine Kopplung zwischen zwei unterschiedlichen, paramagnetischen Ionen vor und es ergibt sich ein ferrimagnetischer Grundzustand. Jedoch kann das Modell des Superaustausches nicht die beobachteten, hohen Curie-Temperaturen erklären [137], welche im Falle von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ $T_C = 415\text{K}$ beträgt [85]. Zudem zeigten Moritomo et al. [106] durch die Untersuchung der ferromagnetischen Doppelperowskite Sr_2BMoO_6 ($\text{B} = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) und Ba_2BReO_6 ($\text{B} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), daß ein hohes $T_C > 300\text{K}$ mit einem geringen Raumtemperaturwiderstand $\rho \leq 8 \cdot 10^{-2}\Omega\text{cm}$ korreliert ist. Das deutet darauf hin, daß itinerante Ladungsträger für die Stabilisierung der magnetischen Ordnung verantwortlich sind. Dies ist nicht vereinbar mit dem Superaustauschmodell, welches auf dem Prozeß des virtuellen Hüpfens als Vermittlung der magnetischen Wechselwirkung beruht [106].

Zwar ist der Superaustausch nicht für den magnetischen Austausch der ferromagnetischen Doppelperowskite relevant, aber für den von antiferromagnetischen Materialien wie $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ und Sr_2FeWO_6 . Hierbei liegt das B' Ion in der Edelgaskonfiguration vor (Nb^{5+} , W^{6+}) [120]. Für $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ ist die Situation schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Die

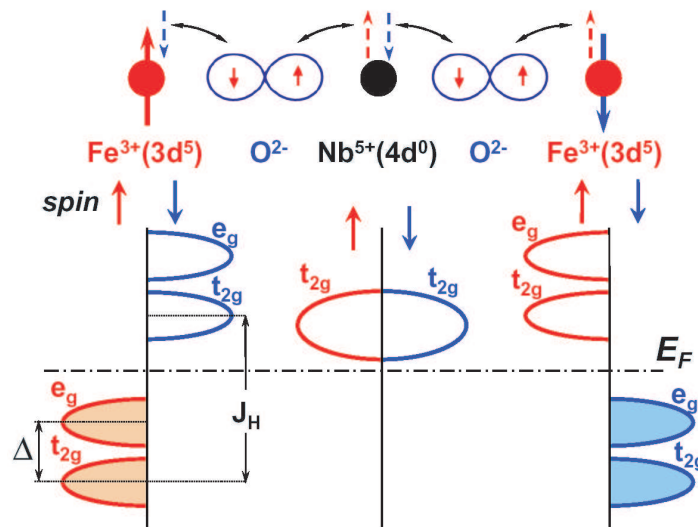


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Superaustauschmodells und der Zustandsdichte des antiferromagnetischen Doppelperowskites $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$. Der Superaustauschmechanismus verursacht die antiferromagnetische Kopplung der lokalisierten Fe 3d Spins. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Zustandsdichte für die Fe 3d t_{2g} und e_g Orbitale und die Nb 4d t_{2g} Orbitale. E_F ist die Fermi-Energie, Δ die Kristallfeldaufspaltung und J_H die Hund'sche Kopplungsenergie. [120].

Nb 4d t_{2g} Orbitale sind leer und liegen oberhalb des Fermi-niveaus E_F . Durch virtuelle Hüpfprozesse ergibt sich nach der ersten GKA-Regel eine antiferromagnetische Ordnung der Fe Momente.

Auf Grund des langen Austauschpfades B-O-B'-O-B vermittelt der Superaustausch bei den antiferromagnetischen Doppelperowskiten nur eine schwache Kopplung. Daraus resultiert eine niedrige Néel-Temperatur T_N von der Größenordnung von $\sim 10\text{K}$ (siehe [120] und Referenzen darin).

2.3.2 Doppelaustausch

Im Gegensatz zu dem Superaustausch beruht der Doppelaustausch auf einem *realen* Hüpfprozeß. Dieses Modell wurde von Zener [175, 176] vorgeschlagen, um die ferromagnetisch-metallischen Eigenschaften von dotierten Manganaten $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) zu erklären. Durch die Substitution des trivalenten La^{3+} mit einem divalenten Ion A^{2+} ergibt sich eine Lochdotierung des Materials. Um die Ladungsneutralität zu erhalten, liegt nun das Mn als gemischtvalenter Zustand $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ vor.

Der Austauschprozeß für zwei Mn-Ionen unterschiedlicher Valenz über ein dazwischenliegendes Sauerstoffion ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Beide Mn-Ionen besitzen drei lokalisierte t_{2g} Elektronen, welche den Rumpfspin bilden. Das Mn^{3+} Ion hat zusätzlich noch ein itinerantes e_g Elektron. Sind die Rumpfspins der beiden Mn-Ionen ferromagnetisch angeordnet, so kann das itinerante Mn^{3+} Elektron über ein p-Orbital des Sauerstoffions zum Mn^{4+} Ion hüpfen (Teilbild 2.5(a)). Im Gegensatz zum Superaustausch muß hierbei nicht die potentielle Energie U aufgebracht werden. Bei der antiparallelen Orientierung der Rumpfspins beider Mn-Ionen würde ein Hüpfprozeß die 1. Hund'sche Regel verletzen (Teilbild 2.5(b)).

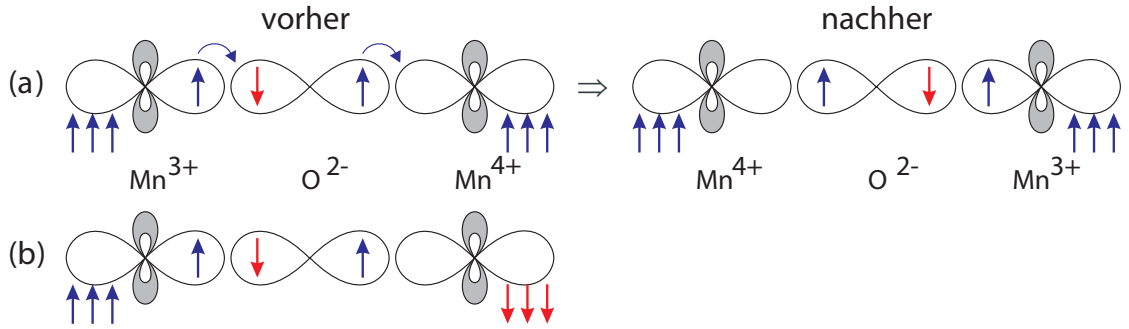


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Doppelaustausches zwischen einem Mn^{3+} und einem Mn^{4+} über ein Sauerstoffion. Die Orientierung des Rumpfspins ist durch die drei parallelen, neben den Orbitalen angeordneten Pfeile angegeben. Ein Hüpfprozess ist für die in (a) gezeigte, parallele Konfiguration der Rumpfspins möglich. [113]

Formal wird der Doppelaustausch zwischen dem Mn-Ion am Ort i und dem am Nebenplatz j mit dem folgenden Hamilton-Operator beschrieben:

$$\hat{H}_{i,j} = -t \cos \frac{\theta_{i,j}}{2} c_j^\dagger c_i - J_H \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j . \quad (2.4)$$

Hierbei ist $\theta_{i,j}$ der Winkel der Spins am Ort i bezüglich des Rumpfspins am Ort j und c_j^\dagger , c_i sind der Erzeugungs- respektive Vernichtungsoperator (siehe z.B. [59, 113]).

Im Vergleich zu den Manganaten ist bei den ferromagnetischen Doppelperowskiten die physikalische Ausgangssituation verändert. Das Doppelaustauschmodell soll im Folgenden an

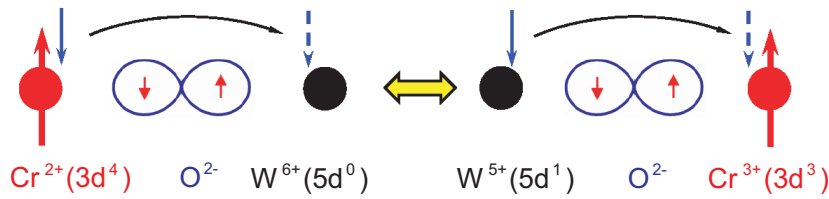


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Doppelaustausches bei Sr_2CrWO_6 . Die beiden Valenzzustände, $\text{Cr}^{3+}/\text{W}^{5+}$ und $\text{Cr}^{2+}/\text{W}^{6+}$, sind degeneriert. Die drei lokalisierten Cr $t_{2g-\uparrow}$ Elektronen bilden den Cr-Rumpfs핀 (dicker Pfeil). Das W $t_{2g-\downarrow}$ Elektron ist delokalisiert (dünner Pfeil) und kann in das leere Cr $t_{2g-\downarrow}$ Orbital hüpfen. Adaptiert von [120].

Hand des ferromagnetischen Materials Sr_2CrWO_6 kurz diskutiert werden.

Sr_2CrWO_6 liegt formal in der $\text{Cr}^{3+}(3d^3)/\text{W}^{5+}(5d^1)$ Konfiguration vor. Im Rahmen des Doppelaustauschmodells kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den drei lokalisierten Cr $t_{2g-\uparrow}$ Elektronen und dem delokalisierten W t_{2g} Elektron. Da das Cr $t_{2g-\uparrow}$ Band vollständig gefüllt ist, so ist nur ein Hüpfprozeß des W $t_{2g-\downarrow}$ Elektrons in das leere Cr $t_{2g-\downarrow}$ Band möglich, wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Hieraus folgt die ferromagnetische Ordnung der Cr Rumpfspins, welche antiferromagnetisch zu dem Spin der delokalisierten W Elektronen orientiert sind. Damit die Hüpfamplitude für den Prozeß hinreichend groß ist, müssen die Cr $t_{2g-\downarrow}$ und die W $t_{2g-\downarrow}$ Bänder nahezu degeneriert sein. Dies ist gleichbedeutend mit einer Entartung der zwei Valenzzustände, $\text{Cr}^{3+}/\text{W}^{5+}$ und $\text{Cr}^{2+}/\text{W}^{6+}$. Für eine detailliertere Diskussion siehe [120].

Das Doppelaustauschmodell ist geeignet, um die in Abschnitt 2.3.1 diskutierten, experimentellen Daten von Morimoto et al. [106] zu erklären. Jedoch scheint fraglich, ob im Rahmen des Doppelaustausches die großen Unterschiede bei der magnetischen Ordnungstemperatur von Manganaten und Doppelperowskiten erklärbar sind [138]. Das Manganat $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ zeigt in Abhängigkeit von der Dotierung x eine maximale Curie-Temperatur $T_C^{\text{Max}} \sim 370\text{K}$ (für einen Übersichtsartikel siehe z.B. [158]), wohingegen bei den Doppelperowskiten Curie-Temperaturen von bis zu $T_C^{\text{Max}} = 635\text{K}$ (siehe Kapitel 3) beobachtet wurden.

Um auch die hohen magnetischen Ordnungstemperaturen in den ferromagnetischen Doppelperowskiten erklären zu können, wurde ein verallgemeinertes Doppelaustauschmodell entwickelt, welches auf der Hybridisierung von Orbitalen basiert. Dieses Modell soll nun im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.3.3 Sarma-Fang-Kanamori-Terakura (SFKT) Modell

Das Modell des verallgemeinerten Doppelaustausches unter der Berücksichtigung der Hybridisierung der Orbitale wurde von Sarma et al. [137, 138] zur Beschreibung des ferromagnetischen Doppelperowskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ vorgeschlagen. Fang, Kanamori und Terakura [38, 75] erweiterten das *SFKT Modell* auf zusätzliche Doppelperowskite und andere Materialien, wie MnAs und organische Verbindungen.

An dieser Stelle soll das SFKT-Modell am Beispiel des ferromagnetischen Doppelperowskites Sr_2CrWO_6 beschrieben werden. In Abbildung 2.7 ist schematisch die Bandstruktur der Cr 3d und W 5d Bänder nahe der Fermikante dargestellt.

Zunächst sei der Zustand unter der Annahme betrachtet, daß die Wechselwirkung zwischen den Cr und W Bändern vernachlässigbar klein sei. Die Bänder entsprechen den mit durchgezogener Linie gezeichneten Halbellipsen in Abbildung 2.7. Die Cr 3d Bänder zeigen eine

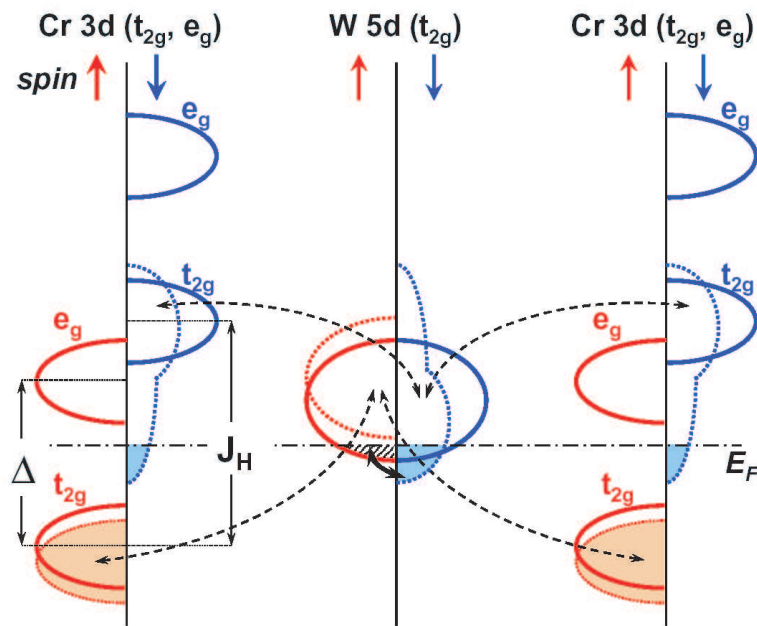


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Sr_2CrWO_6 im Rahmen des SFKT Modells. Die mit durchgezogener Linie gezeichneten Halbellipsen geben den Zustand *ohne* Hybridisierung der Bänder wieder. Die Pfeile markieren die hybridisierenden Bänder gleichen Spins und gleicher Symmetrie. Die W e_g Bänder liegen energetisch so weit oberhalb der Fermikante, daß ihr Einfluß vernachlässigt werden kann. Sie sind daher nicht eingezeichnet. [120]

große Hund'sche Kopplung sowie eine große Kristallfeldaufspaltung, es gilt $\Delta < J_H$. Das Fermi-Niveau liegt in der Energielücke zwischen dem $t_{2g-\uparrow}$ und dem $e_g-\uparrow$ Band. Das $t_{2g-\uparrow}$ Band ist mit drei Elektronen komplett gefüllt, die anderen Bänder sind leer.

Bei W ist die Hund'sche Kopplung vernachlässigbar klein. Beide t_{2g} Bänder liegen an der Fermi-Kante und es befindet sich ein Elektron im t_{2g} Niveau. Auf Grund der großen Kristallfeldaufspaltung liegen die W e_g Bänder weit oberhalb der t_{2g} Bänder ($\Delta E \sim 3,2\text{eV}$, siehe Abschnitt 3.3.1) und werden daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Läßt man nun die Wechselwirkung zwischen Cr und W zu, so kommt es zu einer Hybridisierung zwischen Zuständen mit gleicher Symmetrie und gleichem Spin, wie es in Abbildung 2.7 durch die Pfeile angedeutet ist. Da das Cr $t_{2g-\uparrow}$ Band komplett gefüllt ist, sind nur Hüpfprozesse (und damit ein Gewinn an kinetischer Energie) des itineranten W $t_{2g-\downarrow}$ Elektrons in das leere Cr $t_{2g-\downarrow}$ Band möglich.

Durch die Wechselwirkung wird eine energetische Verschiebung und Verbreiterung der Bänder verursacht, was in Abbildung 2.7 durch die gepunkteten Linien und die schattierten Flächen dargestellt ist.

Bei Cr befindet sich das $t_{2g-\downarrow}$ Band an der Fermikante. Bei W wird das $t_{2g-\downarrow}$ Band energetisch etwas abgesenkt und das $t_{2g-\uparrow}$ Band gleichzeitig soweit angehoben, daß es sich oberhalb des Fermi-Niveaus befindet. Durch die Umlagerung der Elektronen aus dem W $t_{2g-\uparrow}$ in das $t_{2g-\downarrow}$ Band wird kinetische Energie gewonnen².

Es liegen also an der Fermi-Kante nur Spin- \downarrow Zustände vor, das Material ist zu 100% spinpolarisiert.

In Abbildung 2.8 ist das korrespondierende Bild der magnetischen Ordnung im Rahmen des

²Aus diesem Grund wird das Austauschmodell auch als *Kinetic energy driven ferromagnetic exchange model* [120] bezeichnet.

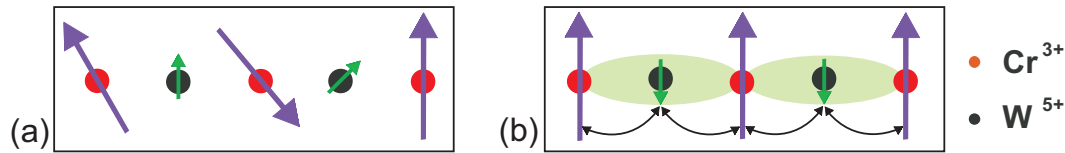


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der magnetischen Ordnung im Rahmen des SFKT Modells. Violett: lokalisierte Momente am Cr-Ion; Grün: Spin des delokalisierten W Elektrons. (a) ohne Wechselwirkung, (b) mit Wechselwirkung.

SFKT Modells gezeigt. Teilbild 2.8(a) zeigt den Zustand ohne Wechselwirkung. In Teilbild 2.8(b) ist der Zustand unter Berücksichtigung der Wechselwirkung dargestellt. Der Spin des delokalisierten W Elektrons koppelt antiparallel zu den lokalisierten Momenten am Cr. Dadurch werden die lokalisierten Cr Momente ferromagnetisch zueinander ausgerichtet und am W wird ein magnetisches Moment induziert, welches antiferromagnetisch zu dem des Cr ausgerichtet ist.

Um das SFKT Modell auf andere ferromagnetische Doppelperowskite anwenden zu können, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen muß das hybridisierte Band bei den Übergangsmetallionen am B-Platz in der Energielücke liegen, welche durch die Austauschspaltung J_H der lokalisierten d Elektronen erzeugt wird. Zum anderen muß das d Band des B'-Ions an der Fermikante liegen, da sonst kein Gewinn an kinetischer Energie möglich ist. Diese Bedingungen sind für die in Kapitel 3 diskutierten Materialien $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ und Ca_2CrWO_6 erfüllt.

Da das magnetische Moment am B'-Ion durch die Kopplung des Spins des itineranten B'-Elektrons mit den lokalisierten Momenten am B-Ion *induziert* wird, ist umstritten, ob diese Doppelperowskite als ferro- ferri- oder induziert ferrimagnetisch zu bezeichnen sind (siehe z.B. [120]). Im Rahmen dieser Arbeit wird die in der Literatur üblichere Bezeichnung dieser Materialien als *ferromagnetische Doppelperowskite* verwendet.

2.4 Bandstrukturrechnungen

Um nähere Informationen über die elektronische Struktur der Doppelperowskite zu erlangen, wurden von unterschiedlichen Gruppen Bandstrukturrechnungen für diese Materialien durchgeführt (siehe z.B. [38, 73, 85, 119, 133, 137, 162])³. Für die ferromagnetischen Doppelperowskite bestätigten die Rechnungen die halbmetallischen Eigenschaften - es existieren keine Spin- \uparrow Zustände an der Fermikante. Das Material $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ bildet hierbei eine Ausnahme [162], es gilt als *Pseudo-Halbmetall*.

Die aktuellen Rechnungen zu den in Kapitel 3 diskutierten, ferromagnetischen Doppelperowskiten Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ stammen von Vaitheeswaran, Kanchana und Delin ([76, 98, 162]). Die Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit weiteren publizierten Rechnungen zu diesen Materialien, die quantitativen Details (wie die Größe der Bandlücke und die Größe der magnetischen Momente der B und B' Ionen) können jedoch von Modell zu Modell variieren und sind zum Teil nicht explizit angegeben.

Für ihre Rechnungen verwendeten Vaitheeswaran, Kanchana und Delin die Methode des FP-LMTO (engl. *Full-Potential Linear Muffin Tin Orbital method*), welche auf der Dich-

³An dieser Stelle soll nur auf die Resultate der Rechnungen eingegangen werden - für Details der Methodiken sei auf die jeweiligen Publikationen (und Referenzen darin) verwiesen.

tefunktionaltheorie basiert (für Details siehe [162] und Referenzen darin). Hierbei ist der Raum in zwei Bereiche unterteilt. Zum einen gibt es die nicht-überlappenden, kugelförmigen Raumbereiche (*muffin sphere*) um jedes Atom herum und zum anderen den Bereich zwischen den *muffin spheres* mit einem konstanten Potential. Innerhalb der *muffin spheres* ist bei der FP-LMTO für den Potentialverlauf, die Wellenfunktion und die Ladungsdichte keine Form vorgegeben. Bei den Rechnungen wurde ebenfalls die Spin-Bahn Kopplung berücksichtigt. Das Austauschkorrelationsfunktional wurde durch die GGA (engl. *General Gradient Approximation*) genähert. Hierbei hängt das Austauschpotential sowohl von der Elektronendichte als auch von deren räumlichen Gradienten ab. Bei $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ wurden zusätzlich Rechnungen mit LSDA (engl. *Local Spin Density Approximation*) anstatt von GGA durchgeführt. Hierbei hängt das Potential von der lokalen Dichte der Spins ab. Die bei diesen Bandstrukturrechnungen erhaltenen Ergebnisse für die magnetischen Momente am B und B' Ion werden in Kapitel 3 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Für eine explizite Diskussion der theoretisch und experimentell bestimmten Werte sei daher auf Kapitel 3, Tabelle 3.3 verwiesen.

In Abbildung 2.9 sind die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen für die ferromagnetischen Doppelperowskite Sr_2CrWO_6 und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ dargestellt. Für Sr_2CrWO_6 (Teilbild 2.9(a)) zeigt sich deutlich die Lücke in der Spin- \uparrow Zustandsdichte (DOS, engl. *Density Of States*) an der Fermikante E_F , wohingegen bei Cr und W t_{2g} Spin- \downarrow Zustände bei E_F vorliegen.

Für $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ (Teilbild 2.9(b)) hingegen gibt es eine endliche Anzahl von Zuständen bei E_F im Spin- \uparrow Band - dieses Material ist ein *Pseudo-Halbleitend* [162]. Der Begriff *Pseudo-Halbleitend* wurde eingeführt, da im Vergleich mit dem Spin- \downarrow Band die Anzahl der Zustände D im Spin- \uparrow Band klein ist, es gilt $D(\downarrow)/D(\uparrow) \sim 13$.

Für den antiferromagnetischen Isolator Sr_2FeWO_6 wurden Bandstrukturrechnungen (ohne FP-LMTO) von Fang et al. [38] durchgeführt. Sie zeigten, daß der antiferromagnetisch-isolierende Zustand des Materials nur unter Verwendung der LDA+U (LDA: engl. *Local Den-*

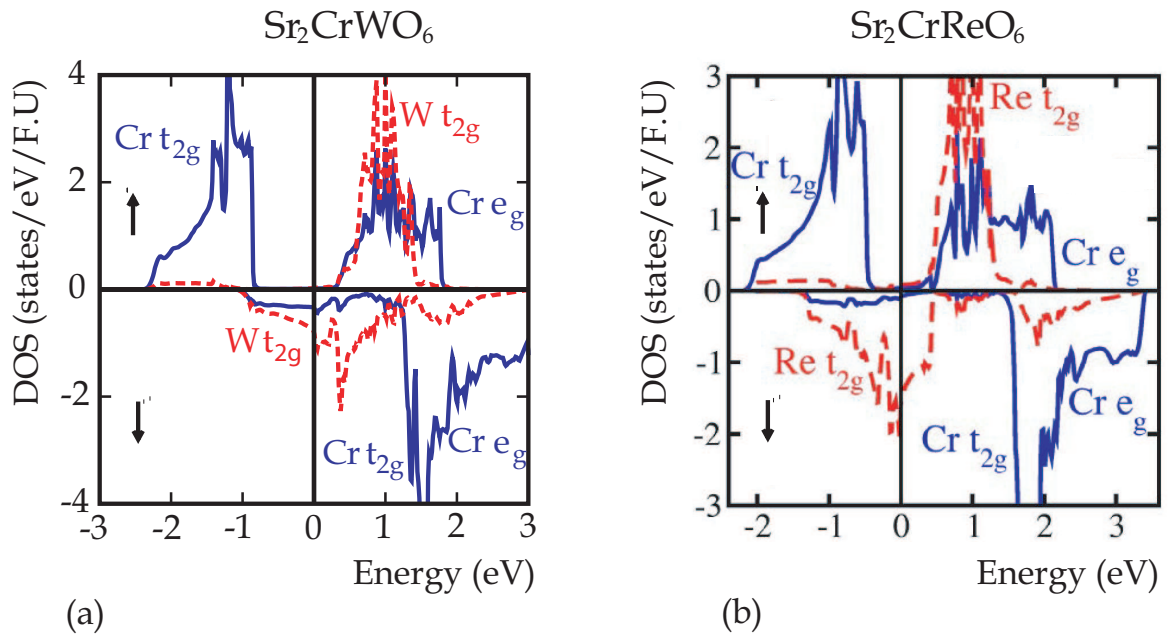


Abbildung 2.9: Bandstruktur der Doppelperowskite (a) Sr_2CrWO_6 [98] und (b) $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [162].

sity Approximation) Methode erreicht werden kann; bei GGA ergab sich ein ferromagnetisch-leitender Grundzustand.

Bei LDA hängt das Austauschkorrelationsfunktional von der lokalen Dichteverteilung der Elektronen ab. U steht für einen semi-empirischen Parameter, welcher dem Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung Rechnung trägt (für Details siehe [38] und Referenzen darin).

Das Ergebnis der Bandstrukturrechnung mit LDA+ U ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Es zeigt sich, daß an der Fermikante weder Spin- \uparrow noch Spin- \downarrow Zustände vorliegen.

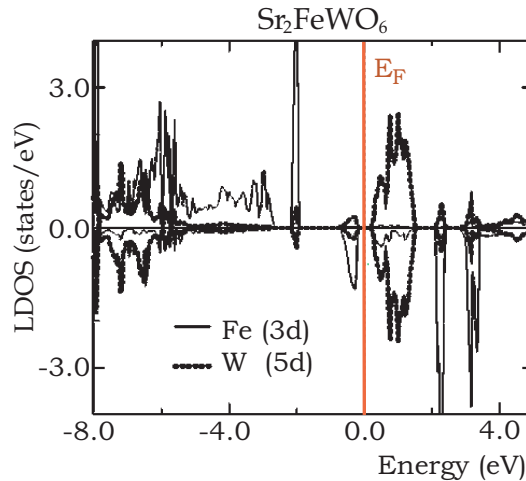


Abbildung 2.10: Bandstruktur des Doppelperowskits Sr₂FeWO₆, berechnet mit LDA+ U . LDOS ist die lokale Zustandsdichte (engl. *Local DOS*). [38].

2.5 Untergitterordnung

Experimentelle Untersuchungen - insbesondere bei Sr₂FeMoO₆ - haben ergeben, daß bei Doppelperowskiten die Anzahl der Unordnungsdefekte (ASD, *Antisite Defekte*) einen großen Einfluß auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Materials hat (siehe z.B. [49, 110, 134, 135]). Unter Unordnungsdefekten versteht man bei Doppelperowskiten B-Ionen, welche auf einem B'-Platz und B'-Ionen, welche auf einem B-Platz eingebaut sind. Eine ideal geordnete Probe ist ASD-frei und die Anzahl der Unordnungsdefekte ist ASD= 0%. Bei einer vollständig ungeordneten Probe befinden sich 50% der B(B')-Ionen auf einem B'(B)-Platz, es gilt ASD= 50%. Die Auswirkungen von Unordnungsdefekten sollen im Folgenden an Hand von Sr₂FeMoO₆ aufgezeigt werden.

Nach den Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln (Abschnitt 2.3.1) ordnet sich Fe, welches auf einem Mo-Platz eingebaut wurde, antiferromagnetisch⁴ zu den es umgebenden Fe-Ionen an: Fe \uparrow -O-Fe \downarrow -O-Fe \uparrow [110]. Somit hat ein Fe-Ion, welches auf einem Mo-Platz eingebaut ist, die gleiche Orientierung wie das sich dort im ungestörten Fe/Mo Untergitter befindliche Mo hätte (siehe Abb. 2.11). Das Verhalten der Mo-ASD ist hingegen noch nicht geklärt [134]: Es wurde sowohl eine schwache ferromagnetische Kopplung, Mo \downarrow -O-Mo \downarrow -O-Mo \downarrow [110] als auch ein paramagnetisches Verhalten [49] vorhergesagt. Aus diesem Grund sind in dem in Abbildung 2.11 schematisch dargestellten Fe-Mo Untergitter die Mo-Ionen, welche nur Mo-Ionen als nächste Nachbarn haben, ohne magnetisches Moment eingezeichnet.

⁴Bandstrukturrechnungen, welche eine ferromagnetische Anordnung der Fe-ASD vorhersagen [133] sind nicht vereinbar mit den Ergebnissen aus Neutronenstreuungsexperimenten [134].

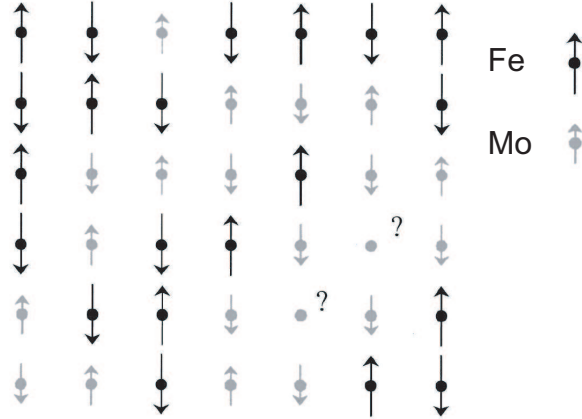


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der magnetischen Kopplung in einem $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Kristall mit hoher Unordnungsdefektdichte. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur ein zweidimensionaler Ausschnitt des Fe/Mo Untergitters gezeigt. Schwarze (graue) Kugeln symbolisieren die Fe (Mo) Ionen, die Pfeile geben die Richtung des magnetischen Moments an. Für einen von Mo-Ionen umgebenen Mo-ASD ist nicht geklärt, ob eine magnetische Ordnung vorliegt, daher ist anstatt eines magnetischen Moments ein ? eingezeichnet. [134]

Experimentell wurde gezeigt, daß mit zunehmender Anzahl an ASD die Curie-Temperatur und die Sättigungsmagnetisierung M_S abnehmen (siehe z.B. [7, 49, 135]). Hierbei ergab sich empirisch für die Sättigungsmagnetisierung die Abhängigkeit von der Anzahl der ASD zu:

$$M_S = (1 - 2 \cdot \text{ASD})(m_{B^{3+}} - m_{B'^{5+}}). \quad (2.5)$$

Hierbei ist $m_{B^{3+}}$, respektive $m_{B'^{5+}}$, das magnetische Moment des B-, respektive B'-Ions. Für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ gilt $m_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$ und $m_{\text{Mo}^{5+}} = 1\mu_B$ [7].

Die empirische Beziehung (2.5) wurde für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ durch Monte-Carlo-Simulationen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn bestätigt [42]. Ebenso zeigten diese Rechnungen den starken Einfluß der ASD auf die magnetische Ordnungstemperatur. Für ein defektfreies System gilt für die Curie-Temperatur $T_C(\text{ASD} = 0\%) \sim 417\text{K}$. Dieser Wert sinkt bei hohen Defektkonzentrationen ab, $T_C(\text{ASD} = 40\%) \sim 357\text{K}$. Es ist bemerkenswert, daß trotz der starken Unordnung eine hohe Curie-Temperatur vorliegt.

Es sei angemerkt, daß nach den Bandstrukturrechnungen von Solovyev [150] das Auftreten eines ferromagnetischen Grundzustandes bei Doppelperowskiten nur bei vorhandensein von ASD möglich ist. Ein defektfreies System hätte nach seinen Berechnungen einen antiferromagnetischen Grundzustand.

Zusätzlich zur Veränderung der magnetischen Eigenschaften wird angenommen, daß Unordnungsdefekte auch den halbmetallischen Charakter der ferromagnetischen Doppelperowskite zerstören (siehe z.B. [139, 150]). Der experimentelle Nachweis dieser Aussage steht allerdings noch aus.

Untersuchungen der Transporteigenschaften von dünnen Filmen mit variierendem ASD-Anteil zeigen den signifikanten Einfluß der Fe/Mo-Untergitterordnung auf das Verhalten des Doppelperowskites. So ergibt sich sowohl für die Temperatur- als auch für die Magnetfeldabhängigkeit der Proben eine deutliche Korrelation mit der Anzahl der ASD.

Für eine detailliertere Diskussion der experimentellen Erkenntnisse sei auf Kapitel 5 verwiesen.

2.6 Symmetriebetrachtung des Hüpfprozesses

Um den Metall-Isolator Übergang in geordneten Doppelperowskiten, wie dem vom ferromagnetischen Metall $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ zum antiferromagnetischen Isolator Sr_2FeWO_6 , zu untersuchen, stellten Petrone et al. [3, 117] unter anderem eine Symmetriebetrachtung des Hüpfprozesses an. Diese soll im Folgenden am Beispiel von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ diskutiert werden.

Für den Hüpfprozeß sind lediglich die an der Fermikante vorliegenden Zustände relevant. Für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sind dies - nach der in Abbildung 2.12(a) gezeigten, schematischen Bandstruktur im SFKT-Modell (siehe Abschnitt 2.3.3) - die $t_{2g}\text{-}\downarrow$ Orbitale⁵.

In Abbildung 2.12(b) sind schematisch die d_{xy} Orbitale und die dazwischenliegenden O 2p Orbitale dargestellt. Aus Symmetriegründen ist ein Hüpfprozeß von Elektronen aus den d_{xy} Orbitalen in die d_{yz} und d_{zx} Orbitale der nächsten und übernächsten Nachbarn nicht möglich. Ebenso ist, wie in Abb. 2.12(b) gezeigt, ein Hüpfprozeß von der xy -Ebene i in die um eine halbe Einheitszelle in z -Richtung verschobene xy -Ebene j nicht möglich, da aus Symmetriegründen für die Hüpfamplitude t_{FM} über das dazwischenliegende Sauerstoff p_z -Orbital $t_{\text{FM}} = 0$ gilt. Somit ist nur innerhalb einer xy -Ebene die Hüpfamplitude zwischen Fe und Mo d_{xy} Orbitalen endlich, $t_{\text{FM}} \neq 0$. Es findet also ein zweidimensionaler Transportprozeß statt. Analog gelten diese Überlegungen auch für die d_{yz} und d_{zx} Orbitale [3, 117].

In einem kubischen Doppelperowskit sind die Hüpfamplituden äquivalent für die Hüpfprozesse innerhalb der drei durch die Orbitale α ($\alpha = d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$) definierten Ebenen. Liegen bei einem System jedoch strukturelle Verzerrungen vor, z.B. auf Grund eines vom idealen Wert $f = 1$ abweichenden Toleranzfaktors (2.1), so könnte es auf Grund eines veränderten Überlapps zwischen den Orbitalen zu Abweichungen bei den Hüpfamplituden kommen, z.B. $t_{\text{FM}}(xy) \neq t_{\text{FM}}(yz)$. Um das Modell von Petrone et al. [117] auf solche Systeme auszuweiten, wäre die Einführung einer vom Orbital α abhängigen Hüpfamplitude $t_{\text{FM}}(\alpha)$ in den Rechnungen notwendig.

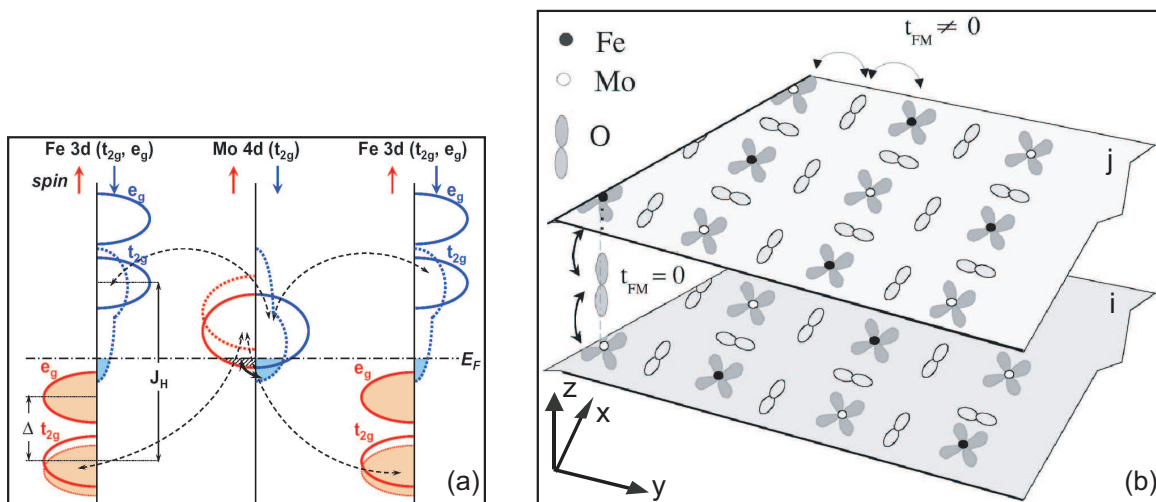


Abbildung 2.12: (a) Schematische Darstellung der Bandstruktur von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ im SFKT-Modell [120] (siehe Abb. 2.7 für eine analoge Betrachtung von Sr_2CrWO_6). (b) Schematische Darstellung des Hüpfprozesses zwischen d_{xy} Orbitalen über die dazwischenliegenden O 2p Orbitale. Nur in der xy -Ebene gilt für die Hüpfamplitude zwischen Fe und Mo $t_{\text{FM}} \neq 0$ [117].

⁵Die Fe $t_{2g}\text{-}\uparrow$ Orbitale und das $e_g\text{-}\uparrow$ Orbital sind vollständig gefüllt und liegen unterhalb von E_F , die Mo e_g Orbitale liegen oberhalb von E_F ; diese Bänder nehmen also nicht am Transport teil.

Kapitel 3

Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

In der Familie der ferromagnetischen Doppelperowskite wurden einige Materialien gefunden, deren Curie-Temperatur T_C weit oberhalb der Raumtemperatur liegt, wie z.B. Sr_2CrWO_6 ($T_C = 453\text{K}$ [116]) und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ($T_C = 635\text{K}$ [77]). In Verbindung mit der aus Bandstrukturrechnungen vorhergesagten Halbmetallizität ist es das hohe T_C , was diese Doppelperowskite zu potentiell interessanten Materialien für eine Anwendung in der Spinelektronik macht. Hierbei ist allerdings gerade der die hohe Curie-Temperatur hervorrufende physikalische Mechanismus noch nicht vollständig geklärt, welcher z.B. bei Sr_2CrWO_6 ein so hohes T_C erzeugt, obwohl die magnetischen Cr-Ionen $\sim 7,8\text{\AA}$ [119] voneinander entfernt sind. Ein theoretischer Ansatz, welcher den magnetischen Austausch mittels generalisiertem Doppelaustausch erklärt, ist das im vorherigen Kapitel 2.3.3 vorgestellte SFKT-Modell. In diesem Modell wird der Magnetismus in Doppelperowskiten über das delokalisierte B' Elektron stabilisiert, dessen Spinmoment antiparallel zu den lokalisierten Momenten am B Ion orientiert ist. Daher ist am B' Ion ein antiparallel orientiertes, induziertes Moment zu erwarten. Die experimentelle Untersuchung des magnetischen Momentes am ursprünglich nicht-magnetischen B' Ion - in Verbindung mit der Messung des Gesamtmoments der Probe - ist daher ein entscheidender Test für diese grundlegende Aussage des SFKT-Modells.

Experimentelle Untersuchungen des magnetischen Moments am B' Ion wurden bislang hauptsächlich bei dem ferromagnetischen Doppelperowskiten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ durchgeführt. Allerdings sind die in der Literatur diskutierten Ergebnisse bezüglich der Existenz und Größe des magnetischen Moments am Mo sehr uneinheitlich. Aus Experimenten zur Neutronenstreuung ergab sich für das magnetische Moment am Mo sowohl $m_{\text{Mo}} = 0\mu_B/\text{Mo}$ [50] als auch $m_{\text{Mo}} = -0,9\mu_B/\text{Mo}$ [107]. XMCD Spektroskopie (engl.: *X-ray Magnetic Circular Dichroism*, dt: magnetischer Röntgenzirkulardichroismus) an den Mo $M_{2,3}$ Kanten ergab, daß das Mo Moment unterhalb der Detektionsgrenze lag und es konnte nur ein oberer Grenzwert ($|m_{\text{Mo}}| < 0,25\mu_B/\text{Mo}$) angegeben werden [125]. Im Gegensatz dazu stehen die Messungen an den Mo $L_{2,3}$ Kanten, für das Spinmoment wurde aus den XMCD Daten $m_S(\text{exp}) = -0,32\mu_B/\text{Mo}$ und für das Bahnmoment $m_L(\text{exp}) = -0,05\mu_B/\text{Mo}$ berechnet [11]. Ebenso wie bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ existieren auch Experimente zur Neutronenstreuung für $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. Hierbei wurde mit Kristallstrukturverfeinerung nach Rietveld aus den Daten das magnetische Moment am Re ermittelt: $m_{\text{Re}} = -0,21\mu_B/\text{Re}$ [28], wobei dieser Wert viel kleiner ist, als der aus der Bandstrukturrechnung [162] vorhergesagte.

Aus diesem Grund war die Untersuchung des magnetischen Moments am B' Ion bei weiteren ferromagnetischen Doppelperowskiten, durchgeführt am gleichen experimentellen Aufbau,

zur Klärung dieser Fragestellung notwendig.

Für die Analyse der magnetischen Eigenschaften von Materialien bietet sich eine Vielzahl an experimentellen Verfahren an. Zur Untersuchung des vom SFKT-Modell vorhergesagten magnetischen Austauschmechanismus bei Doppelperowskiten wurden im Rahmen dieser Arbeit polykristalline Proben sowohl mit der etablierten Methode der Magnetisierungsmessung mittels SQUID Magnetometer (siehe Kapitel 5.2.4), als auch mit XMCD Spektroskopie analysiert. Im Gegensatz zur SQUID Magnetisierungsmessung, bei der das magnetische Moment der gesamten Probe bestimmt wird, erhält man bei der XMCD Spektroskopie auf Grund der Elementselektivität dieser Methodik das magnetische Moment des untersuchten Ions in der doppelperowskitischen Verbindung.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels (3.1) sind die physikalischen Grundlagen der XMCD Spektroskopie sowie die magneto-optischen Summenregeln - welche die Extraktion der Spin- und Bahnmomente aus den experimentell gemessenen Spektren erlauben - zusammengefasst. Anschließend folgt die Beschreibung der Meßapparatur am ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble, der Probenpräparation, der Messung und der Auswertung der Daten in Abschnitt 3.2. Im darauffolgenden Abschnitt 3.3 werden die Ergebnisse der elementselektiven Methodik der XMCD Spektroskopie und die der Magnetisierungsmessungen mittels SQUID Magnetometer diskutiert und den Aussagen des SFKT-Modells und den Bandstrukturrechnungen gegenübergestellt. Abschließend sind im letzten Teilkapitel (3.4) die Resultate der XMCD-Untersuchungen an polykristallinen Doppelperowskiten zusammenfassend dargestellt.

3.1 Grundlagen der XMCD Spektroskopie

Die ersten Untersuchungen von magneto-optischen Effekten wurden bereits im 19. Jahrhundert durchgeführt. Michael Faraday zeigte 1845, daß die Polarisationsrichtung des Lichtes bei der Transmission durch ein Glas im Magnetfeld eine Drehung erfährt. Das korrespondierende Experiment führte John Kerr 1877 durch, mit dem Unterschied, daß sich das als *Kerr Effekt* bezeichnete Phänomen auf reflektiertes - anstatt wie beim *Faraday Effekt* auf transmittiertes - Licht bezieht [15]. Magneto-optische Effekte basierend auf Röntgenstrahlung - der Einfluß von Magnetismus auf Röntgenabsorptionsspektren - wurden 1975 von Erskine und Stern [36] theoretisch für die Ni $M_{2,3}$ Absorptionskanten vorhergesagt. Der Unterschied zwischen Absorptionsspektren, aufgenommen mit rechts- und linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung, wird als magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) bezeichnet. Dies ist schematisch in Abbildung 3.1(a) und (b) für die $L_{2,3}$ Absorptionskanten dargestellt. Der in Abb. 3.1(c) gezeigte Graph enthält zwei Absorptionsspektren, gemessen mit unterschiedlicher Helizität der einfallenden Röntgenstrahlung, an der Re L_2 Kante des Materials Sr_2CrReO_6 . Auf Grund des sehr starken XMCD Effektes bei dieser Probe ist der Unterschied zwischen den beiden Spektren deutlich zu erkennen, ohne daß die Differenzbildung der Kurven notwendig ist.

Die erste experimentelle Beobachtung von XMCD wurde 1987 von Schütz et al. [143] berichtet. Sie verwendeten zirkular polarisierte Röntgenstrahlung vom Synchrotron DESY, um das XMCD Signal an der Eisen K Kante aufzulösen. Seit diesem experimentellen Erfolg hat sich die XMCD Spektroskopie zu einer Standardmethode entwickelt.

3.1.1 Absorption von Photonen - Fermis Goldene Regel

Die drei wichtigsten Wechselwirkungsmechanismen von Röntgenstrahlung mit Materie sind Streuung, Photoeffekt und Elektron-Positron Anregung. Im für die hier diskutierten Mes-

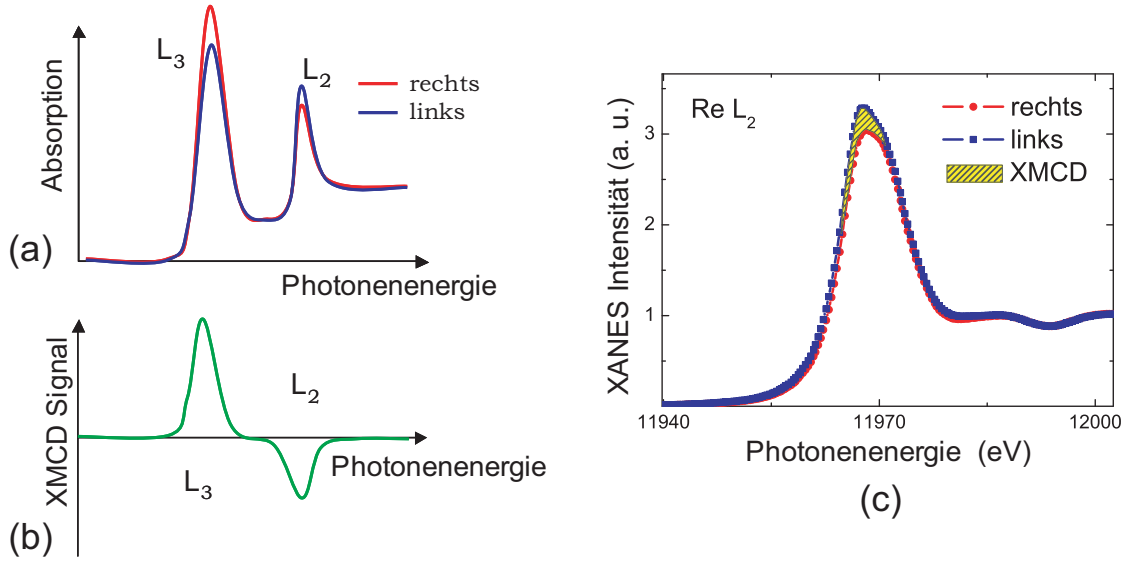


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung zweier Absorptionsspektren, aufgenommen mit rechts- (rote Linie) und linkszirkular polarisierter (blaue Linie) Röntgenstrahlung. (b) Das XMCD Spektrum ergibt sich aus der Differenz der beiden in (a) gezeigten Spektren. Auf Grund der entgegengesetzten Spinpolarisation der $2p_{1/2} \rightarrow 5d$ und $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ Übergänge ist das Vorzeichen des XMCD Signals an der L_2 und der L_3 Kante entgegengesetzt (siehe auch Abschnitt 3.1.3). (c) Im Experiment: bei der Sr_2CrReO_6 Probe an der $Re L_2$ Kante gemessene Absorptionsspektren (XANES: engl. *X-ray Absorption Near Edge Spectrum*) entgegengesetzter Helizität. Man erkennt direkt den magnetischen Dichroismus als Unterschied beider Absorptionsspektren - im Graphen gelb schraffiert.

sungen relevanten Energiebereich $<30\text{keV}$ ist der Photoeffekt dominierend [81], deswegen ist der Einfluß der anderen beiden Mechanismen in der folgenden Betrachtung vernachlässigbar. Der magnetische Röntgenzirkulardichroismus beruht auf der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten der Probe von einerseits der Helizität des einfallenden Röntgenphotons und andererseits der Magnetisierung der Probe. Bei der Anregung von Übergängen auf Grund der Absorption von Photonen der Energie $\hbar\omega$ wird die Intensität dieser Absorption I allgemein durch *Fermis Goldene Regel* beschrieben:

$$I(\hbar\omega) \propto \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3k M_{fi}^2 \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) \cdot \mathcal{F}(E_i(\vec{k})) \cdot [1 - \mathcal{F}(E_f(\vec{k}))]. \quad (3.1)$$

Hierbei wird über die gesamte Brillouinzone BZ integriert und über alle Anfangs- und Endzustand i, f summiert. \vec{k} ist der Wellenvektor des Photons und \mathcal{F} die Fermifunktion. Der Integrand besteht aus drei Teilen: dem Übergangsmatrixelement M_{fi} , in das die Polarisation der anregenden Röntgenstrahlung eingeht, dem Term $\delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega)$, der die Energieerhaltung bei dem Absorptionsprozeß beschreibt, und dem dritten Term $\mathcal{F}(E_i(\vec{k})) \cdot [1 - \mathcal{F}(E_f(\vec{k}))]$, der nur Übergänge aus besetzten Anfangs- in unbesetzte Endzustände erlaubt [90].

Da die Energie der Photonen $\hbar\omega$ genau dem Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzuständen entsprechen muß, kann - bei hinreichend gut monochromatisierter Röntgenstrahlung - das Spektrum an einer elementspezifischen Absorptionskante gemessen werden. Daher läßt sich auch für komplexe Verbindungen oder Legierungen das Absorptionsverhalten der einzelnen Elemente untersuchen. Diese Elementselektivität hat zum Erfolg der XMCD Spektroskopie beigetragen, sich als eine experimentelle Standardmethode zu etablieren.

Im Folgenden sollen die physikalischen Grundlagen der sowohl vom Spin- als auch vom Bahn-

moment abhängigen Absorption beim magnetischen Röntgenzirkulardichroismus genauer dargestellt werden. Die Argumentation folgt hierbei Lovesey und Collins [96].

3.1.2 XMCD - der Einfluß des Bahnmomentes

Bei der Untersuchung des magnetischen Dichroismus wird durch die einfallende, zirkular polarisierte Röntgenstrahlung ein Photoelektron von einem Rumpfniveau auf ein Valenzniveau dicht oberhalb der Fermikante angeregt. Hierbei überträgt das Röntgenphoton auf Grund seiner Helizität $h = \pm 1$ das Bahnmoment $\vec{\sigma} = h\hat{q}$, mit dem Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung des Photons \hat{q} , an das Atom:

$$\vec{J}' = \vec{J} + \vec{\sigma} \quad (3.2)$$

mit den Bahnmomenten \vec{J} vor und \vec{J}' nach der Absorption des Photons. Sei M die Projektion von \vec{J} auf die Vorzugsrichtung der Magnetisierung $M = \vec{J} \cdot \hat{m}$, mit dem Einheitsvektor dieser Vorzugsrichtung \hat{m} . Nach der Absorption des Photons ergibt sich:

$$M' = \vec{J}' \cdot \hat{m} = M + h(\hat{q} \cdot \hat{m}), \quad (3.3)$$

Aus (3.3) wird deutlich, daß die im Experiment bevorzugte Geometrie eine parallele, resp. antiparallele, Ausrichtung der Magnetisierung zum einfallenden Röntgenstrahl ist, da in diesem Fall: $\hat{q} \cdot \hat{m} = \pm 1$ und deshalb $M' = M \pm h$ gilt. Ebenso demonstriert (3.3), daß die Invertierung der Probenmagnetisierung von paralleler zu antiparalleler Konfiguration den gleichen Effekt hat wie die Invertierung der Helizität der einfallenden Röntgenstrahlung. Im Folgenden sei $\hat{q} \cdot \hat{m} = +1$.

Nach (3.2) hat der Photoeffekt keine explizite Abhängigkeit vom Spin - der Spin des angeregten Elektrons bleibt während des Prozesses erhalten. Um den Einfluß des Bahnmomentes auf das Absorptionsverhalten eines Atoms zu verdeutlichen, soll zunächst der Spin der Elektronen vernachlässigt werden. Ein Atom enthalte, wie in Abbildung 3.2 schematisch gezeigt, ein $l = 0$ und drei $l = 1$ Niveaus, auf die sich 6 Elektronen verteilen. Die Zustände $l = 0, m_l = 0$ und $l = 1, m_l = -1, 0$ sind besetzt, wohingegen das Niveau $l = 1, m_l = 1$ unbesetzt ist. Eine Anregung vom Rumpfniveau $l = 0$ in das unbesetzte Valenzniveau $l = 1, m_l = 1$ durch Absorption ist nur mit rechtszirkular polarisierter Röntgenstrahlung ($h = +1 \rightarrow \Delta m_l = +1$) möglich. Daher würde bei einem solchen Atom ein sehr starker magnetischer Röntgenzirkulardichroismus zu beobachten sein.

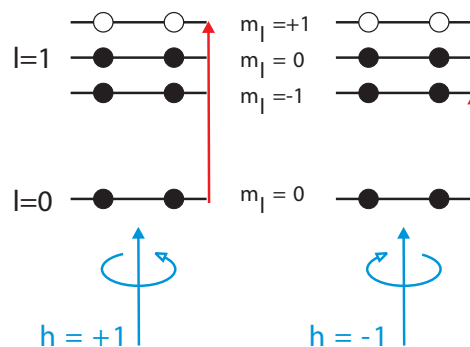


Abbildung 3.2: Diagramm der Energieniveaus eines hypothetischen Atoms, in dem der Elektronenspin vernachlässigt wird. Da nur mittels rechtszirkular polarisiertem Licht ($h = +1$) ein Übergang angeregt werden kann, zeigt dieses System einen starken magnetischen Dichroismus. Nach [96].

3.1.3 XMCD - der Einfluß des Spinmomentes

Obwohl, wie oben beschrieben, der Photoeffekt nicht explizit vom Spin abhängt, so hat dieser jedoch auf Grund der Spin-Bahn Kopplung einen starken Einfluß auf das Absorptionsverhalten. Betrachtet man z.B. die p Schale, also $l = 1$, so spaltet sich diese auf Grund der Spin-Bahn Kopplung in zwei Niveaus auf. Die parallele Ausrichtung der Spin- und Bahnmomente ergibt ein Gesamtmoment von $j = 3/2$ (das $p_{3/2}$ Niveau), die antiparallele Orientierung ergibt $j = 1/2$ (das $p_{1/2}$ Niveau). Da die antiparallele Ausrichtung der Momente beim $p_{1/2}$ Niveau die energetisch günstigere ist, so ist dieses stärker gebunden.

Ausgehend von der Spin-Bahn Aufspaltung kann der magnetische Röntgenzirkulardichroismus als **Zwei-Stufen Prozeß** beschrieben werden:

1. Das einfallende, zirkular polarisierte Photon regt ein Rumpfelektron an. Das ursprünglich unpolarisierte Elektron hat nun auf Grund der oben beschriebenen Spin-Bahn-Kopplung, also der parallelen ($p_{3/2}$) oder antiparallelen ($p_{1/2}$) Ausrichtung des Spin-bezüglich des Bahnmoments, eine bevorzugte Spinrichtung. Zur Veranschaulichung betrachte man den in Abbildung 3.3 schematisch dargestellten $2p \rightarrow 3d$ Übergang in ein leeres 3d Niveau. Die möglichen Übergänge sind durch Pfeile dargestellt - die Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Prozent angegeben und außerdem durch die Dicke der Pfeile verdeutlicht. Die von rechtszirkular polarisierter Röntgenstrahlung angeregten Elektronen der L_2 (L_3) Kante sind zu 25% (62,5%) Spin- \uparrow und 75% (37,5%) Spin- \downarrow Elektronen. Für linkszirkular polarisierte Röntgenstrahlen vertauschen die Übergangswahrscheinlichkeiten für Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Elektronen.

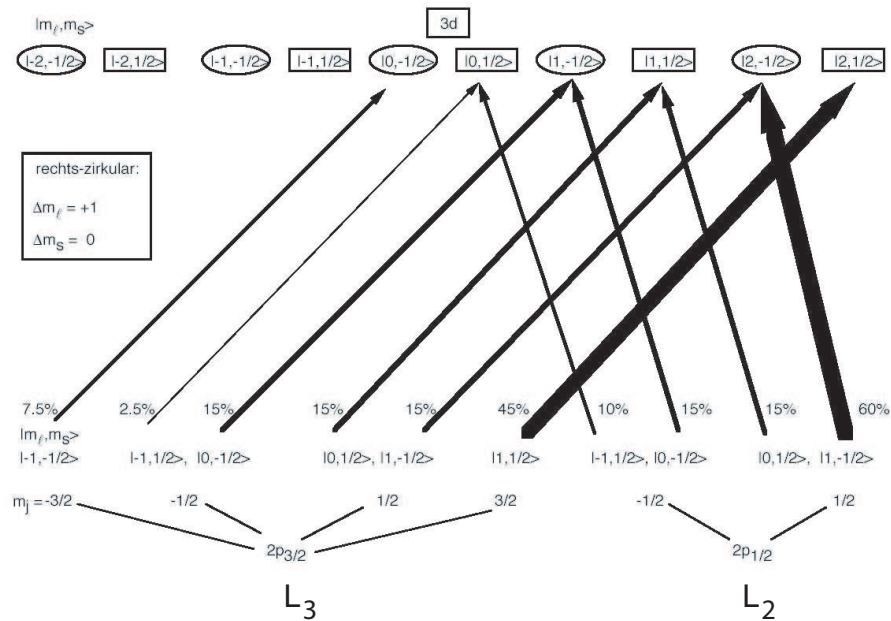


Abbildung 3.3: Übergang $2p \rightarrow 3d$ durch Absorption von rechtszirkular polarisierter Röntgenstrahlung, aufgegliedert nach den Quantenzahlen $|m_l, m_s\rangle$. Die Übergänge müssen die Bedingung $\Delta m_s = 0$ und $\Delta m_l = 1$ erfüllen. Die Prozentzahlen geben die Übergangswahrscheinlichkeiten an der L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 3d$) und der L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$) Kante an. Zur Übersichtlichkeit wurden die 3d Zustände mit $m_s = +1/2$ mit einem Rechteck und die mit $m_s = -1/2$ mit einer Ellipse gekennzeichnet. Nach [90].

2. Da für die Anregung $\Delta m_s = 0$ gilt, hängt die Übergangswahrscheinlichkeit von der Anzahl der verfügbaren - also unbesetzten - Endzustände ab, deren Spin parallel zu

dem des Photoelektrons orientiert ist. Gibt es für ein teilweise besetztes Endniveau Unterschiede in den Zustandsdichten für die unbesetzte Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Zustände, so erwartet man auf Grund dieses Ungleichgewichts an unbesetzten Zuständen (Löcher) ein unterschiedliches Absorptionsverhalten für links- und rechtszirkular polarisierte Röntgenstrahlung. Der magnetische Röntgenzirkulardichroismus ist also auch ein Maß für das Spinnmoment.

Zusammenfassend sind die Kernaussagen der bisherigen Abschnitte 3.1.1 bis 3.1.3 in Abbildung 3.4 für den Übergang $2p \rightarrow 5d$ dargestellt. Teilbild 3.4(a) zeigt durch die Spin-Bahn Kopplung aufgespaltene, besetzte $2p$ Rumpfstände, die von der einfallenden Röntgenstrahlung angeregt werden sollen. In Teilbild 3.4(b) sind die unbesetzten Zustände dicht oberhalb der Fermikante dargestellt. Fermis Goldene Regel (3.1.1) beschreibt nun die Faltung der besetzten Anfangszustände mit den unbesetzten Endzuständen, wobei die Polarisation der Röntgenstrahlung im Übergangsmatrixelement M_{fi} enthalten ist. Das durch Fermis Goldene Regel beschriebene Absorptionsspektrum ist schematisch in Teilbild 3.4(c) gezeigt. Existiert nun ein magnetisches Moment - gibt es also ein Ungleichgewicht bei den unbesetzten Zuständen in 3.4(b) - so ist das Absorptionsspektrum 3.4(c) abhängig von der Helizität der einfallenden Röntgenstrahlung.

Bisher wurden nur die Übergänge $p \rightarrow d$ betrachtet - sie verursachen die Maxima an den L_2 und L_3 Kanten. Um das in 3.4(c) gezeigte Absorptionsspektrum zu erklären, muß man aber auch Übergänge in s und p Zustände nahe der Fermienergie berücksichtigen - diese erzeugen einen Untergrund im Spektrum. Nach Chen et al. [22], welche Röntgenzirkulardichroismus an den $3d$ Übergangsmetallen Fe und Co untersuchten, kann der Anteil von $p \rightarrow s, p$ Übergängen im Absorptionsspektrum durch eine doppelte Stufenfunktion genähert werden. Diese Stufenfunktion ist in 3.4(c) durch eine orange Linie angedeutet. Dieses Verfahren wird auch für die Übergänge $2p \rightarrow 5d$ angewendet, wie z.B. für W (siehe z.B. Wilhelm et al. [169]). Das korrigierte Absorptionsspektrum des Überganges $p \rightarrow d$ erhält man durch die Subtraktion der Stufenfunktion vom gemessenen Spektrum [22].

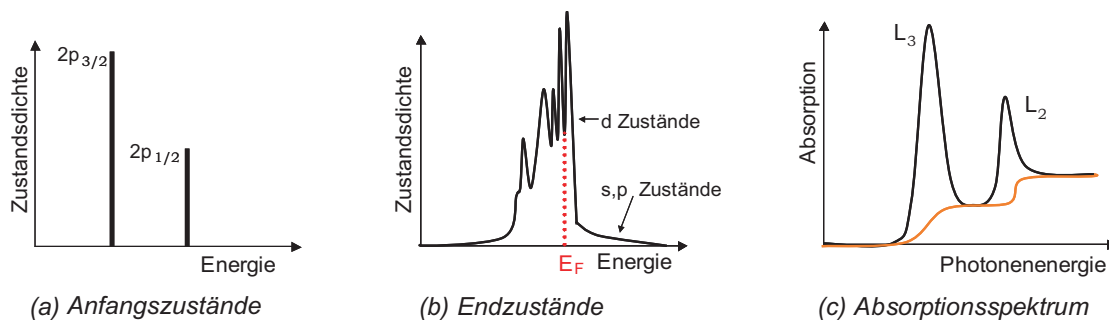


Abbildung 3.4: Erklärung der Entstehung des Röntgenspektrums durch den Übergang von $2p$ zu $5d$ Zuständen. (a) Ausgangszustände: die besetzten $2p$ Zustände. (b) mögliche Endzustände: die unbesetzten d -/ s -/ p - Zustände oberhalb der Fermienergie E_F . (c) Das Röntgenspektrum entsteht aus der Faltung der Anfangs- und Endzustände. Der L_2 - L_3 -Doppelpeak wird durch den Beitrag der d -Zustände verursacht, die s - und p -Zustände erzeugen den Untergrund, der durch eine zweifache Stufenfunktion genähert werden kann. Nach [90].

3.1.4 Die magneto-optischen Summenregeln

Die XMCD Spektroskopie erlaubt nicht nur qualitative Aussagen über das Vorhandensein eines magnetischen Momentes eines Elements in einem ferro- oder ferrimagnetischen Material, sondern auch eine quantitative Analyse der Spin- und Bahnmomente mittels der *magneto-optischen Summenregeln*. Zunächst zeigten Thole et al. [156] im Jahr 1992, daß sich aus der Analyse der Absorptions- und XMCD Spektren eines vollständigen Rumpfniveaus - also bei einer Spin-Bahn Aufspaltung die Berücksichtigung beider zur Schale gehörenden Niveaus, wie z.B. bei der p Schale die $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ Niveaus - der mittlere Erwartungswert des Bahndrehimpulsoperators $\langle L_z \rangle$ extrahieren läßt. Ein Jahr später veröffentlichten Carra et al. [19] eine analoge Formel zur Berechnung des mittleren Erwartungswertes des Spinoperators $\langle S_z \rangle$. Diese beiden Formeln werden als magneto-optische Summenregeln bezeichnet:

$$A\langle L_z \rangle = \frac{\int_{j_++j_-} d\omega(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{j_++j_-} d\omega(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} \quad (3.4)$$

$$B\langle S_z \rangle + C\langle T_z \rangle = \frac{\int_{j_+} d\omega(\mu^+ - \mu^-) - [(c+1)/c] \int_{j_-} d\omega(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{j_++j_-} d\omega(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} \quad (3.5)$$

mit

$$A = \frac{1}{2} \cdot \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)n_h} \quad (3.6)$$

$$B = \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3cn_h} \quad (3.7)$$

$$C = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)n_h}. \quad (3.8)$$

c ist hierbei das Rumpfniveau (z.B. $c = p = 1$), l ist das Valenzniveau (z.B. $l = d = 2$), n_h ist die Anzahl der unbesetzten Zustände (Löcher) im Valenzband, $j_{\pm} = c \pm 1/2$ und μ^+ , μ^- , μ^0 sind die Absorptionskoeffizienten für rechtszirkular (+), linkszirkular (-) und linear (0) polarisierte Photonen [19, 156]. Der Absorptionskoeffizient für linear polarisierte Röntgenphotonen wird durch $\mu^0 \approx 1/2(\mu^+ + \mu^-)$ approximiert [5, 156], diese Relation gilt allerdings nur für polykristalline Proben.

In der zweiten Summenregel (3.5) ist außer $\langle S_z \rangle$ auch der Term $\langle T_z \rangle$, der mittlere Erwartungswert des Operators des magnetischen Dipolmoments, enthalten. (3.5) erlaubt also die Bestimmung des *effektiven* Spinmoments m_S^{eff} , welches sich aus dem Spinmoment m_S und dem Dipolmoment m_T zusammensetzt. $\langle T_z \rangle$ ist hierbei ein Maß für die Anisotropie des durch die Spins erzeugten Feldes - auf Grund einer Störung der Elektronenwolke des Atoms, verursacht durch die Spin-Bahn Wechselwirkung respektive durch Kristallfeldeffekte [19]. Stöhr und König [154] berechneten den Einfluß von $\langle T_z \rangle$ in den 3d Übergangsmetallen und zeigten, daß bei einer kubischen Symmetrie $\langle T_z \rangle$ vernachlässigbar ist. Dies gilt ebenfalls für polykristalline Proben [154], bei solchen Proben wird von einer gleichmäßigen Verteilung der Orientierung der Kristallite ausgegangen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um Polykristalle, daher wird der Beitrag des Dipolmomentes in (3.5) im Folgenden vernachlässigt, $m_T = 0$.

Die Auswahlregeln des Dipolüberganges erlauben aus dem Rumpfniveau c Übergänge in zwei Valenzniveaus: $l = c \pm 1$. Aus diesem Grund enthalten die gemessenen Absorptionsspektren der $L_{2,3}$ Kanten sowohl $p \rightarrow d$ als auch $p \rightarrow s$ Anteile. An den L-Kanten beträgt der Beitrag der $p \rightarrow s$ Übergänge zum Absorptionsspektrum allerdings weniger als 1% [109] und wird daher im Folgenden vernachlässigt. Durch die ausschließliche Betrachtung der Übergänge $l = c + 1$

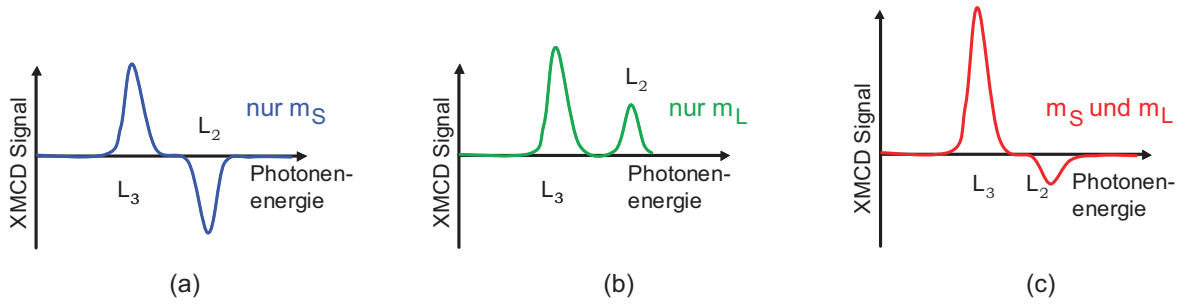


Abbildung 3.5: Graphische Veranschaulichung der magneto-optischen Summenregeln. Sei $m_T = 0$. (a) XMCD Signal für den Fall, daß nur ein Spinmoment m_S vorliegt und $m_L = 0$. (b) XMCD Signal für den Fall, daß nur ein Bahnmoment m_L vorhanden ist und $m_S = 0$. (c) Reale Probe, die sowohl Spin- als auch Bahnmoment besitzt. Das XMCD Spektrum ist eine Linearkombination aus (a) und (b). Nach [90].

vereinfachen sich die Ausdrücke für die magneto-optischen Summenregeln (3.4) und (3.5).

Zusammenfassend sind die Aussagen der magneto-optischen Summenregeln am Beispiel der $L_{2,3}$ Kanten in Abbildung 3.5 graphisch dargestellt. Der Nenner auf der rechten Seite der beiden Summenregeln (3.4) und (3.5) dient der Normierung und ergibt sich aus der helizitätsgemittelten Gesamtfläche der Absorptionsspektren. Hierauf wird in Abschnitt 3.2.3 näher eingegangen. An dieser Stelle ist nur eine Betrachtung der in Abb. 3.5 gezeigten XMCD-Spektren relevant. Das Teilbild 3.5(c) zeigt das XMCD-Spektrum einer Probe, die sowohl ein endliches Spin- als auch Bahnmoment besitzt. Mit D sei die Fläche unterhalb des XMCD-Peaks an der L_3 Kante bezeichnet $D = \int_{L_3} I(\text{XMCD})$ und mit E die Fläche unterhalb des L_2 XMCD Peaks $E = \int_{L_2} I(\text{XMCD})$. Das XMCD-Spektrum ist als eine Linearkombination aus einem nur vom Spinmoment (Abb. 3.5(a), $m_L = 0$) und einem nur vom Bahnmoment (Abb. 3.5(b), $m_S = 0$) der Probe abhängigen Anteil darstellbar. Da die beiden Spektren in Abb. 3.5(a) und (b) eine linear unabhängige Basis bilden, ist diese Zerlegung eindeutig [90]. Mittels der magneto-optischen Summenregeln kann nun aus dem gemessenen XMCD Spektrum das Spin- und das Bahnmoment extrahiert werden: $m_S \propto -(D - 2E)$ und $m_L \propto -(D + E)$.

Bei der Auswertung experimenteller Daten mittels der magneto-optischen Summenregeln muß man sich bewußt sein, daß diese auf Grund ihres vereinfachenden Charakters eine Näherung darstellen. So beruht z.B. die Herleitung der Summenregeln auf dem Bild der Übergänge zwischen Zuständen von freien Atomen. Des Weiteren wird eine vollständige energetische Trennung der Spin-Bahn aufgespaltenen Anfangszustände vorausgesetzt. Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die exakte Bestimmung der Anzahl der Löcher n_h , ein Wert, der in beide Summenregeln eingeht. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, wird häufig das Verhältnis m_L/m_S bestimmt, da hierbei der Faktor n_h nicht relevant ist. Die Gültigkeit der magneto-optischen Summenregeln wurde in der Literatur intensiv diskutiert (siehe z.B. [5, 154, 172]); Wu und Freeman [172] berechneten für die 3d Elemente Co, Ni und Fe, daß bei makroskopischen (engl. *bulk*) Proben der Fehler der Summenregel für das Bahnmoment $\sim 10\%$ beträgt. Für die das Spinmoment beschreibende zweite Summenregel ergibt sich ein Fehler von 15% (Fe), 22% (Co) und 36% (Ni). Wird anstatt von Bulkproben eine Oberfläche - resp. ein dünner Film - betrachtet, so ist der Fehler bei der zweiten Summenregel deutlich erhöht [172]. Experimentell zeigten Chen et al. [22] für Bulkproben von Fe und Co, daß die mittels XMCD und den magneto-optischen Summenregeln erhaltenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung (nur 7% Abweichung) mit den Resultaten von Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses (Einstein - de Haas Effekt) sind.

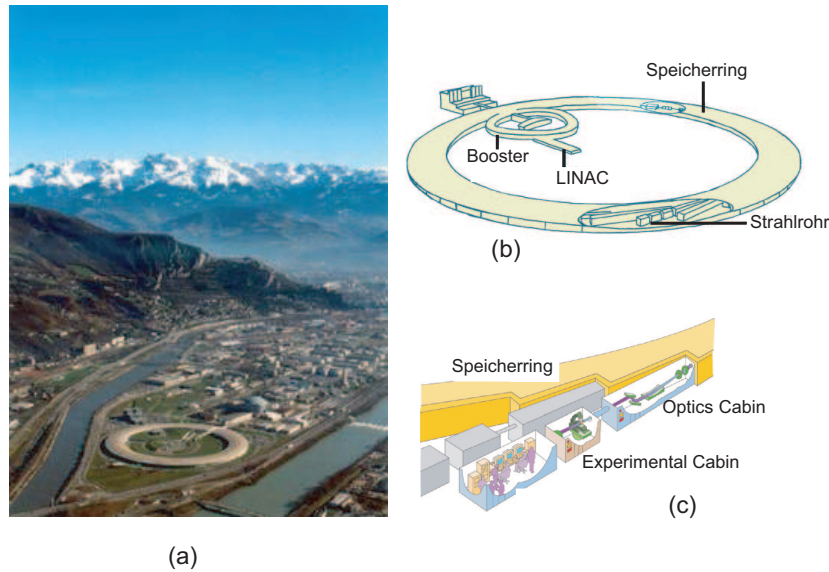


Abbildung 3.6: (a) Luftbild der Europäischen Synchrotronquelle (ESRF) in Grenoble. Im Vordergrund ist der Speicherring des ESRF zu erkennen. (b) Skizze des ESRF. (c) Schematische Darstellung eines Strahlrohrs (engl. *Beamline*). Bild und Zeichnungen: <http://www.esrf.fr> [37]

Trotz der vereinfachenden Annahmen, auf denen die Summenregeln beruhen, liefert ihre Anwendung auf XMCD Daten wichtige Erkenntnisse über den Magnetismus der Proben. Insbesondere bei komplexen Materialien ist die Elementselektivität des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus entscheidend für die Untersuchung des magnetischen Austauschmechanismus.

3.2 Messungen am ESRF in Grenoble

Die XMCD-Messungen an polykristallinen Doppelperowskiten der Struktur $A_2BB'O_6$ wurden im Rahmen der Meßzeiten *HE-1658* (April 2004) und *HE-1882* (Juni 2005) an der europäischen Synchrotronquelle ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Der Speicherring des ESRF ist auf der Luftaufnahme (Abb. 3.6(a)) im Vordergrund zu erkennen. Die zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung benötigten Elektronen werden von einer Elektronenkanone emittiert und zunächst in einem Linearbeschleuniger (*LINAC*) beschleunigt. Die zweite Beschleunigung dieser Elektronen auf 6 GeV findet in einem Kreisbeschleuniger (*Booster*) statt. Anschließend werden die Elektronen in den Speicherring des Synchrotrons injiziert (Abb. 3.6(b)). Die Röntgenstrahlung wird in einem für das jeweilige Strahlrohr spezifischen *Undulator* erzeugt. Ein Undulator besteht aus einer komplexen Anordnung von Magneten, um die Elektronen auf eine durch das Feld vorgegebene Bahn abzulenken, was zur Emission von Röntgenstrahlung führt (siehe Abb. 3.7). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Undulatoren sind genauer in Abschnitt 3.2.1 erklärt. Ein Strahlrohr (engl. *Beamline*) am ESRF ist, wie in Abb. 3.6(c) schematisch dargestellt, in drei Bereiche unterteilt. Ein Aufbau von optischen Komponenten modelliert die Eigenschaften des Röntgenstrahls in der *Optics Cabin*. Die Probe und die für das Experiment notwendigen Komponenten befinden sich in der *Experimental Cabin*. Die Kontrolle des Experiments sowie die Datenerfassung finden außerhalb der *Optics/Experimental Cabins* statt [37].

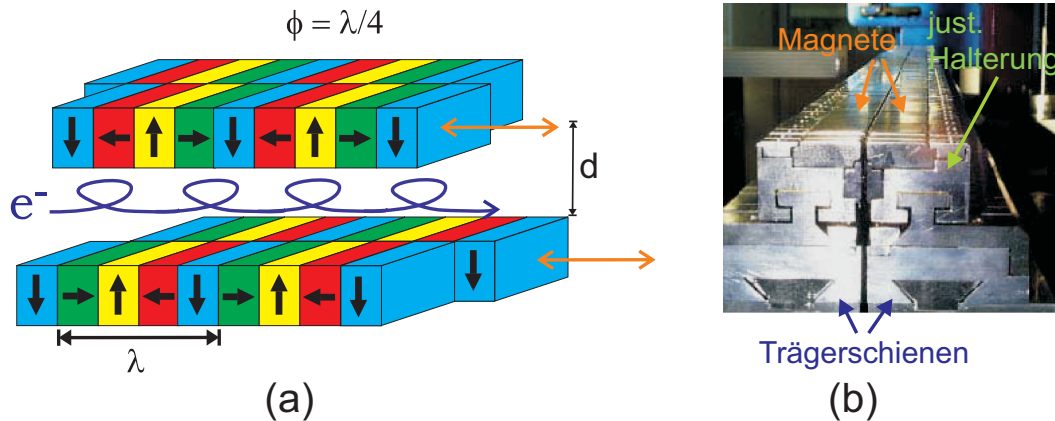


Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung des APPLE-II Undulators. Der APPLE-II Undulator besteht aus zwei Anordnungen von Permanentmagneten im Abstand d (engl. *magnetic gap*), die aus je zwei Blöcken bestehen. Die Blöcke in dieser Zeichnung oben vorne und der unten hinten sind beweglich montiert - die Bewegungsrichtung verdeutlichen orange Pfeile. λ ist die magnetische Periode eines Blockes und ϕ die Phasendifferenz zwischen den beiden Blöcken einer Anordnung. Für den in der Darstellung gezeichneten Fall $\phi = \lambda/4$ ergibt sich zirkular polarisierte Röntgenstrahlung. Nach [21, 66]. (b) Frontansicht der unteren Magnetanordnung mit justierbarer Halterung und Trägerschienen [33].

3.2.1 Experiment ID12

Um mögliche Verluste zu minimieren wurde das Experiment ID12 am ESRF als *fensterloser* Aufbau realisiert - daher befinden sich alle optischen Komponenten, sowie die zu untersuchende Probe, im UHV ($\sim 10^{-10}$ mbar, *Ultra Hoch-Vakuum*).

Beim Strahlrohr ID12 stehen zur Zeit drei helikale Undulatoren zur Verfügung: APPLE-II, HELIOS-II und EMPHU. Alle drei können sowohl zirkular- als auch linear-polarisierte Röntgenstrahlung erzeugen, sie unterscheiden sich aber in der erreichten Photonenenergie (für einen Vergleich siehe [37]). Zur Messung der Doppelperowskitproben wurden APPLE-II und EMPHU verwendet. Der APPLE-II (engl. *Advanced Polarized Photon Light Emitter*) Undulator besteht aus zwei ebenen Anordnungen von je zwei Blöcken aus Permanentmagneten, wie in Abb. 3.7 dargestellt. Die magnetische Periode eines Blockes ist $\lambda = 38$ mm [37]. Zwei der vier Blöcke sind beweglich montiert, in Abb. 3.7(a) sind dies die oben vorne und unten hinten positionierten Blöcke - die Translation ist mit orangen Pfeilen symbolisiert. Um die Polarisation der erzeugten Röntgenstrahlung zu verändern, werden die mobilen Blöcke um die Phase ϕ gegenüber den statischen Blöcken verschoben. Bei $\phi = \lambda/4$ erhält man die für die XMCD Spektroskopie benötigte, zirkular-polarisierte Röntgenstrahlung. Zur Erzeugung linear-polarisierter Strahlung gilt $\phi = 0$ (horizontal polarisiert) und $\phi = \lambda/2$ (vertikal polarisiert). Werden die beiden beweglichen Blöcke in unterschiedliche Richtungen verschoben, d.h. $\phi_{oben} = -\phi_{unten}$, so läßt sich ein beliebiger Winkel linearer Polarisierung einstellen [66]. Bei fester Phase bestimmt der Abstand d zwischen der oberen und der unteren Anordnung der Magnete - auch *magnetic gap* - die Stärke des Feldes und damit die Energien der erzeugten Oberwellen der Undulatoremision.

Der EMPHU (engl. *Electro Magnet/Permanent Magnet Helical Undulator*) Undulator besteht ebenfalls aus zwei Anordnungen von Magneten, jeweils 39 Elektro- und 39 Permanentmagnete. Im Vergleich mit APPLE-II ist die magnetische Periode der Blöcke vergrößert: $\lambda = 80$ mm. Im Gegensatz zu den beiden anderen Undulatoren von ID12 braucht der EMPHU nur eine sehr kurze Schaltzeit von 160 ms um die Helizität der zirkular polarisierten Röntgen-

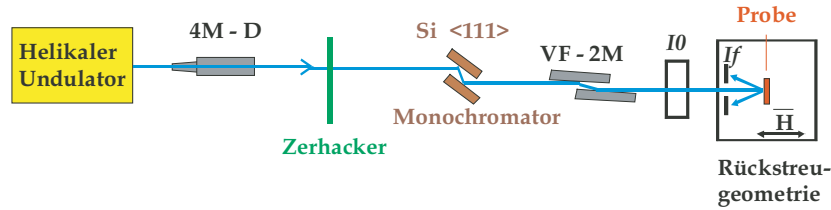


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten des Aufbaus von Experiment ID12. Nach dem Undulator durchläuft die Röntgenstrahlung den Vierfachspiegel (4M-D), den mechanischen Zerhacker, den Monochromator, die Spiegel zur vertikalen Fokussierung (VF-2M), den Monitor zur Überwachung der Primärstrahlintensität I_0 , und erreicht die Probe. Das Fluoreszenzsignal If wird mittels Photodioden detektiert. Die Photodioden sind in Rückstreuengeometrie montiert. Adaptiert von [56].

strahlung zu invertieren - besitzt dafür aber eine um den Faktor ~ 6 geringere Brillianz¹[37].

Ausgehend vom Undulator besteht der optische Aufbau des Experiments ID12 aus vier Hauptkomponenten, eine schematische Zeichnung von ID12 ist in Abb. 3.8 gezeigt. Die vom Undulator erzeugte Röntgenstrahlung trifft als erstes auf eine Vierfachspiegelanordnung (engl. *Four Mirror Device* (4M-D)). Die 4M-D filtert die nicht benötigten Oberwellen aus und verringert dadurch gleichzeitig die Wärmebelastung der nachfolgenden Komponenten - dies ist besonders beim Monochromator wichtig. Die zweite Aufgabe der 4M-D ist die horizontale Fokussierung des Strahls.

Da der Dunkelstrom der zur Detektion der Röntgenstrahlung verwendeten Photodioden temperaturabhängig ist und mit der Zeit driftet, wurde ein mechanischer Zerhacker in den Strahlengang eingebracht. Die rotierende Aluminiumscheibe moduliert den Röntgenstrahl mit einer Frequenz von 68Hz und erlaubt dadurch die Messung von Referenzdaten für den Dunkelstrom. Ein weiterer Vorteil des Zerhackers ist, daß er den Wärmeeintrag auf den nachfolgenden Monochromator um den Faktor 2 reduziert.

Der Monochromator gehört zu den wichtigsten Komponenten des Aufbaus, da er die Qualität der gemessenen Spektren entscheidend beeinflusst. Mögliche Störfaktoren sind z.B. eine schlechte Energieauflösung, Transmission von störenden Oberwellen oder eine Instabilität im Strahl. Beim Experiment ID12 wird ein Zweikristall-Monochromator der Firma KoHzu Seiki Co. verwendet. Beide Si $\langle 111 \rangle$ Kristalle werden mittels gekühltem He-Gas auf der Temperatur von -140°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) stabil gehalten - auf Grund der effizienten Kühlung und der durch die vorgeschalteten Komponenten reduzierten Wärmebelastung des Monochromators sind Heizeffekte in den Spektren nicht sichtbar [129]. Für XMCD Experimente ist zu berücksichtigen, daß der Polarisationsgrad p der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung, d.h. das Verhältnis des zirkular polarisierten Anteils zum gesamten Röntgenstrahl, durch den Monochromator in Abhängigkeit vom Bragg-Winkel vermindert wird (für eine Diskussion siehe z.B. [37, 129]). Der Polarisationsgrad der Röntgenstrahlung geht in die quantitative Auswertung der Daten ein.

Nach dem Passieren des Monochromators trifft die Röntgenstrahlung auf zwei vertikal fokussierende Spiegel (engl. *vertical focusing mirror device* (VF-2M)). Bei gleichzeitiger Verwendung vom 4M-D und VF-2M hat der resultierende Strahl eine Größe von $300\mu\text{m}$ (horizontal) und $5\mu\text{m}$ (vertikal) am Probenort [129].

¹Die Brillianz ist definiert als $B = P/(t \cdot I \cdot \Delta\Omega \cdot A \cdot (0,1\%BW))$, also als Anzahl der Photonen P normiert auf die Zeit t , dem Strahlstrom I des Speicherrings, den Raumwinkel $\Delta\Omega$ und die Fläche des Strahls A . Zusätzlich wird auf einen Energiebereich der Bandbreite $0,1\%BW$ um die interessierende Energie (Wellenlänge λ) normiert, es gilt $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-3} = 0,1\%BW$. [61]

Angrenzend an den optischen Aufbau ist die Probenkammer installiert. Auf Grund der fensterlosen Konstruktion des Strahlenganges erfolgt nach jedem Probenwechsel zunächst ein separates Abpumpen dieser Kammer, bevor sie über ein Plattenventil an das optische System angekoppelt werden kann. Die Probe kann über einen an den Probenstab koppelbaren Kühlfinger, welcher von flüssigem Helium durchflossen ist, auf beliebige Temperaturen zwischen Raumtemperatur bis hin zu $\sim 10\text{K}$ [168] stabilisiert werden. Die zu untersuchenden Proben wurden so eingebaut, daß der Röntgenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche trifft. Der Meßaufbau erlaubt auch von 90° abweichende Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Strahl, um z.B. bei dünnen Filmen das Signal zu erhöhen. Der Photonenfluß an der Probe beträgt $\sim 10^{11}$ Photonen/s. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung beträgt einige μm [168]. Die Probenkammer ist in einen supraleitenden Elektromagneten integriert, so daß magnetische Felder bis zu 7T (*HE-1658*) resp. 6T (*HE-1882*) einstellbar sind. Das magnetische Feld ist parallel zur Achse des einfallenden Röntgenstrahles orientiert. Zwei in *Rückstreugeometrie* montierte Si Photodioden in der UHV Probenkammer detektieren das Fluoreszenzsignal *If* der Probe. Die Messung wird im *total fluorescence yield detection mode* durchgeführt. Mit *Fluorescence yield* ist die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, daß beim Übergang eines Elektrons der äußeren Schale auf einen unbesetzten Platz einer inneren Schale ein Photon emittiert wird. Da der Übergang unter Emission entweder eines Photons oder eines Auger Elektrons stattfindet, könnte auch alternativ zum *Fluorescence yield* der *Electron yield* - also die Auger Elektronen - detektiert werden. Allerdings nimmt mit zunehmender Ordnungszahl *Z* des Atoms die Relevanz des Überganges unter Emission eines Fluoreszenz-Photons zu. Für Fe ($Z = 26$) beträgt die Wahrscheinlichkeit 30% und für Mo ($Z = 42$) 75% [71]. Die Methodik der Detektierung der Fluoreszenz-Photonen wurde von Jaklevic et al. [71] im Jahr 1977 für Messungen bei hohen Strahlenergien (d.h. für die Untersuchung von schweren Atomen) entwickelt und ist eine alternative Methode zur bis dahin üblichen Transmissionsmessung.

Die Photodioden werden nicht durch das angelegte Magnetfeld gestört.

3.2.2 Probenpräparation und Charakterisierung

Die Herstellung der polykristallinen Doppelperowskit-Proben für die XMCD Messungen und deren Vorcharakterisierung mittels Röntgenanalyse und SQUID Magnetometer ist im Detail in [52] (Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6) und [136] ($\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, Sr_2FeWO_6) beschrieben. Aus diesem Grund seien an dieser Stelle nur die für die Auswertung und Interpretation der XMCD Daten relevanten Details diskutiert.

Aus den Ausgangsmaterialien ACO_3 , B_2O_3 und $\text{B}'\text{O}_3$ wird mittels der Festkörperreaktion



ein Doppelperowskit der Form $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ hergestellt. Dies geschieht in mehreren Temperatureschritten, um zunächst in einem Kalzinierungsprozeß den Kohlenstoff als CO_2 abzuspalten und dann in weiteren Sinterschritten die Doppelperowskit-Phase zu bilden. Abweichend von diesem Prozeß wurde das Material $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ in einer Quarzampulle synthetisiert.



Der Kalzinierungsprozeß entfällt, es sind nur die diversen Sinterschritte notwendig.

Abschließend wurde das polykristalline Pulver gepreßt und ein weiteres Mal gesintert. Der Herstellungsprozeß wurde sowohl mittels Pulverdifraktometrie am Zweikreis-Difraktometer X-Ray Advance D8, als auch am Vierkreis-Difraktometer X-Ray Discover D8 (siehe Abschnitt 5.2.2), der Firma Bruker-AXS überprüft. Aus den Daten ergeben sich Informationen über die Struktur und die Qualität der Proben. Mittels Kristallstrukturverfeinerung nach

Rietveld [128] lassen sich Aussagen über den Anteil relevanter Fremdphasen, sowie über den Grad der Unordnung im Material machen. Die Strukturdaten für die XMCD-Proben sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Der Strukturanalyse mittels Pulverdiffraktometrie folgt die Analyse der magnetischen Eigenschaften der Proben mit einem SQUID Magnetometer (in Abschnitt 5.2.4 wird näher auf die Funktionsweise des SQUIDS eingegangen). Sr_2FeWO_6 ist antiferromagnetisch, die anderen drei Doppelperowskite sind ferromagnetisch. Die magnetischen Übergangstemperaturen sowie die Sättigungsmagnetisierungen der ferromagnetischen Proben sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. In Abbildung 3.9 sind die relevanten SQUID Daten - eine $M(H)$ -Kurve bei $T = 5\text{K}$, sowie die Kurven zur Bestimmung der magnetischen Übergangstemperatur - der XMCD-Proben zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Struktur- und Magnetisierungsdaten aus der Röntgen- und SQUID-Analyse für die mittels XMCD untersuchten Doppelperowskit-Proben. Für die Auswertung der XMCD Messungen in Abschnitt 3.2.3 ist wichtig, daß die gefundenen B' Fremdphasen *nicht-magnetisch* sind und daher nicht zum Signal beitragen. M_S ist die Sättigungsmagnetisierung und T_{krit} die Curie- resp. Néel-Temperatur (T_C resp. T_N).

| | Sr_2CrWO_6 | Ca_2CrWO_6 | $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ | Sr_2FeWO_6 |
|------------------------------|--|--|-----------------------------|----------------------------|
| ESRF Meßzeit | <i>HE-1658</i> | <i>HE-1658</i> | <i>HE-1882</i> | <i>HE-1882</i> |
| Kristallstruktur | <i>Fm$\bar{3}m$</i> | <i>P2$_1/n$</i> | <i>I4/m</i> | <i>P2$_1/n$</i> |
| | kubisch | monoklin | tetragonal | monoklin |
| Unordnung | 24% | 10% | 9% | 7% |
| B' Fremdphasen | Sr_3WO_6 : 8,0% W: 2,0% | Ca_3WO_6 : 6,3% W: 3,0% | Re <3% | SrWO_4 <4% |
| T_{krit} | $T_C = 443\text{K}$ | $T_C = 160\text{K}$ | $T_C = 635\text{K}$ | $T_N = 38\text{K}$ |
| M_S (bei $T = 5\text{K}$) | 0,9 $\mu_B/\text{f.u.}$ | 0,8 $\mu_B/\text{f.u.}$ | 1,1 $\mu_B/\text{f.u.}$ | |

3.2.3 XMCD-Messung und Auswertung der Daten

Die XMCD-Messungen wurden an den L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 5d$) und L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$) Kanten der B' Ionen durchgeführt. Die Sr_2CrWO_6 Probe befand sich während der Messung bei Raumtemperatur ($\ll T_C$), für die anderen ferromagnetischen Doppelperowskitproben galt $T \sim 10\text{K}$. Die Temperatur der antiferromagnetischen Sr_2FeWO_6 Probe wurde im Bereich der Néel-Temperatur stabilisiert: $T \sim 40\text{K}$. Eine Sättigung der Proben für die XMCD-Messungen erfolgte durch Anlegen eines magnetischen Feldes von $\pm 7\text{T}$ (Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6) resp. $\pm 6\text{T}$ ($\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, Sr_2FeWO_6). Wie schon erwähnt, ist das magnetische Feld hierbei parallel resp. antiparallel zum einfallenden Röntgenstrahl orientiert.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mittels XMCD wurden *Absorptionsspektren* an den $L_{2,3}$ Kanten und *XMCD Hysteresekurven* an der L_2 Kante gemessen.

Absorptionsspektren

Die Erzeugung des Röntgenstrahls für die Messung der Absorptionsspektren (engl. *X-ray Absorption Near Edge Spectrum* (XANES)) erfolgte unter Verwendung des APPLE-II Undulators.

Auf Grund des großen energetischen Abstandes der Absorptionskanten (W: $\Delta E \sim 1,3\text{keV}$, Re: $\Delta E \sim 1,4\text{keV}$) wurden die Spektren an der $L_{2,3}$ Kante unabhängig voneinander gemessen. Ein XMCD Spektrum ergibt sich aus der Differenz von zwei direkt nacheinander gemessenen

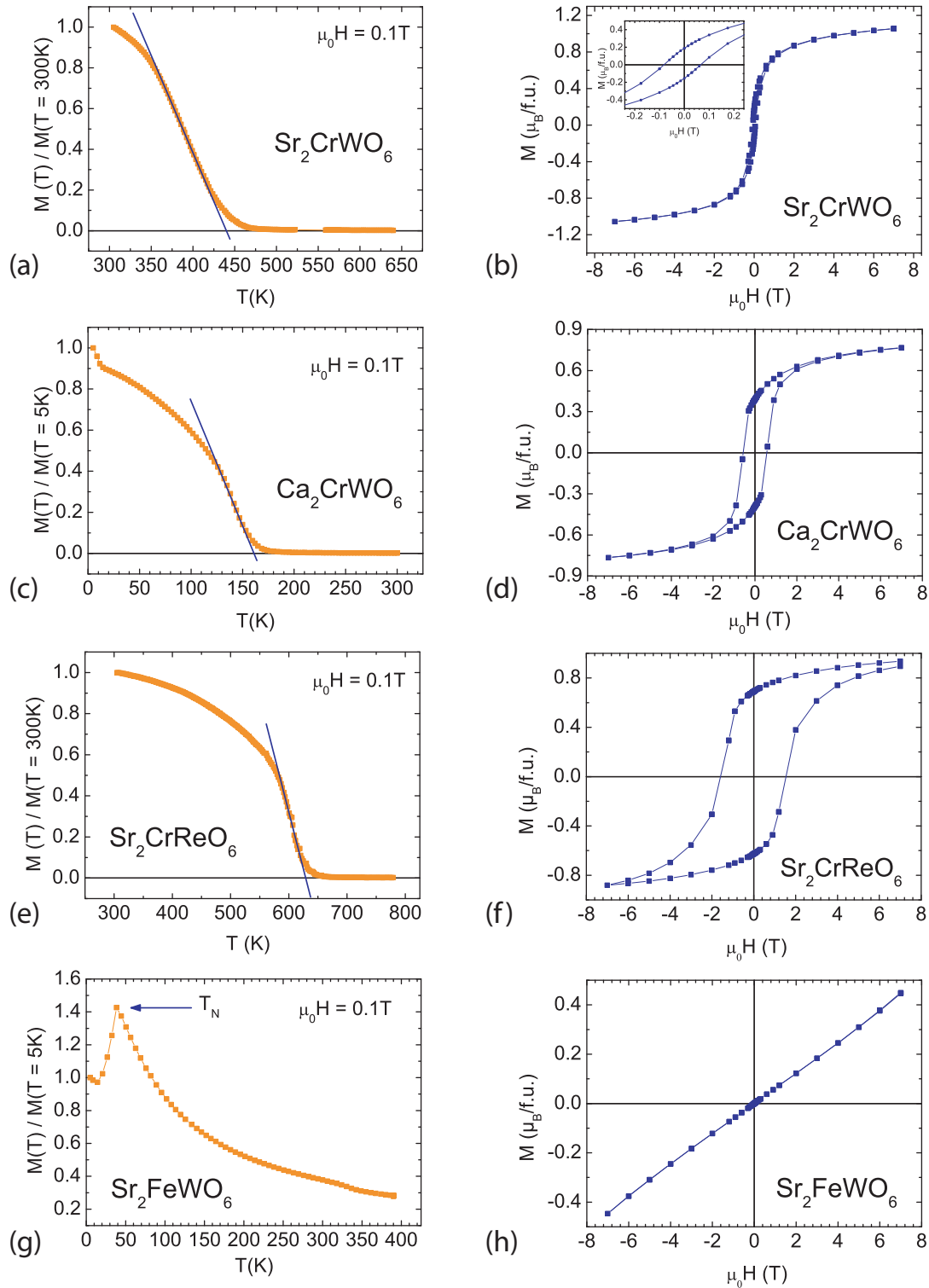


Abbildung 3.9: Mittels SQUID bestimmte Magnetisierungsdaten für die mit XMCD untersuchten Proben Sr_2CrWO_6 ((a), (b)), Ca_2CrWO_6 ((c), (d)), $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ((e), (f)) und Sr_2FeWO_6 ((g), (h)). Die drei Cr-basierten Doppelperowskite sind ferromagnetisch, Sr_2FeWO_6 ist ein Antiferromagnet. Die linke Spalte enthält die Kurven zur Bestimmung der magnetischen Übergangstemperatur, die normierte Magnetisierung ist gegen die Temperatur aufgetragen. Die blaue Hilfslinie dient lediglich der Veranschaulichung von T_C . Die Curie-Temperatur liegt in grober Näherung am Schnittpunkt der Hilfslinie mit der Geraden bei $M(T)/M(T = 300\text{K}) = 0$. In der rechten Spalte sind die $M(H)$ -Kurven der Proben für $T = 5\text{K}$ gezeigt. Die Magnetisierung ist gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen.

Röntgenabsorptionsspektren an einer Kante, wobei beim zweiten XANES die Helizität der Röntgenstrahlung invertiert ist. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern und Artefakte auf Grund von z.B. Strahlhomogenitäten ausschließen zu können, wurden die Absorptionsspektren an jeder Kante mehrfach aufgenommen und die Messungen anschließend bei invertierter Feldrichtung - was äquivalent ist zu einer Invertierung der Helizität, siehe Abschnitt 3.1.2 - wiederholt. Somit bilden bei jeder Absorptionskante 9 bis 20 XANES pro Helizität und Feldrichtung ein gemittelttes Absorptionsspektrum. Auf Grund der großen Anzahl können durch Strahlinstabilitäten verunreinigte Spektren von der Auswertung ausgenommen werden, ohne durch die verringerte Anzahl an XANES das Signal-Rausch-Verhältnis zu beeinträchtigen. Wird ein Spektrum nicht zur Analyse verwendet, bleibt auch das zugehörige Spektrum invertierter Helizität unberücksichtigt.

Um den Einfluß von möglichen Artefakten sichtbar zu machen, wurde aus allen Spektren der gleichen Magnetfeldrichtung ein arithmetisch gemittelttes XMCD Spektrum gebildet ($xmcd_p$: parallele und $xmcd_m$: antiparallele Orientierung des Magnetfelds). Da die Invertierung des Magnetfeldes die gleiche Auswirkung auf die Messung hat wie eine Invertierung der Helizität, gilt für die ideale Messung $xmcd_p = -xmcd_m$. Daher ist das Residuum $resi = (xmcd_p + xmcd_m)/2$ ein Maß für den Einfluß der Störfaktoren. Für die drei ferromagnetischen Doppelperowskite ist das Residuum vernachlässigbar klein. Dies gilt allerdings nicht für den Antiferromagneten Sr_2FeWO_6 (siehe Abschnitt 3.3.4). Das gemitteltte XMCD Spektrum ergibt sich aus $xmcd = (xmcd_p - xmcd_m)/2$. Alle verwendeten Absorptionsspektren bilden das arithmetisch gemitteltte XANES.

Die Analyse der Spektren wird in mehreren Schritten durchgeführt:

1. Der Konvention folgend werden die XANES zunächst auf den *Edge Jump* normiert, was den Vergleich von Spektren in der Literatur vereinfacht (siehe z.B. [11, 53, 169]). Für jedes Spektrum erfolgt hierbei zunächst eine Intensitätsverschiebung, durch die Subtraktion des Meßwertes aufgenommen bei der geringsten Photonenenergie von jedem Meßwert des Spektrums, so daß der Datenpunkt bei der niedrigsten Energie die Intensität (in willkürlichen Einheiten (a.u.)) $I = 0$ hat. Dann werden alle Datenpunkte mit einem konstanten Faktor ϵ multipliziert, so daß die Intensität bei der ersten EXAFS (engl. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) Oszillation $I = 1$ a.u. beträgt (in Abb. 3.10 ist der Vergleich von korrigierten und unkorrigierten Daten dargestellt).
2. Im nächsten Schritt müssen die Spektren für die bei der Detektion der Fluoreszenzphotonen auftretenden Sättigungseffekte, auch *Selbst-Absorptions Effekte*, korrigiert werden. Tröger et al. [160] diskutierten ausführlich diese Korrektur der Spektren für Bulkproben. Als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Korrektur nach Tröger et al. müssen vier Bedingungen erfüllt sein:
 - (a) Die Stöchiometrie der Probe muß bekannt sein, da alle Elemente zur Absorption beitragen.
 - (b) Die Probe muß dick sein im Vergleich zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Da die Probendicke die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung um drei Größenordnungen übersteigt, ist diese Bedingung für die hier diskutierten Proben erfüllt.
 - (c) Die Probenoberfläche muß glatt sein, da der Selbst-Absorptions Effekt von dem Winkel der einfallenden und austretenden Photonen abhängig ist. Eine raue Oberfläche verändert die lokale Geometrie und hat somit Einfluß auf den Effekt. Die Oberfläche der hier diskutierten Doppelperowskitproben war ausreichend glatt für diese Selbst-Absorptions Korrektur [168].
 - (d) Der Detektor deckt nur einen kleinen Raumwinkel ab, d.h. das Quadrat des Abstands von der Probe zum Detektor, r^2 , ist viel größer als die vom Detektor ab-

gedeckte Fläche A . Diese Bedingung ergibt sich aus der Winkelabhängigkeit der Selbst-Absorption.

Die Korrektur der in dieser Arbeit diskutierten Spektren für die Selbst-Absorption wurde am ESRF durchgeführt [168], deshalb sei an dieser Stelle für die expliziten Formeln auf die Publikation von Tröger et al. [160] verwiesen.

3. Um den Unterschied im Absorptionsquerschnitt der L_3 im Vergleich zur L_2 Kante zu berücksichtigen, werden die L_2 XANES und XMCD Spektren mit dem Faktor ξ multipliziert (siehe z.B. [11, 53, 169]). ξ weicht hierbei von dem statistischen Verhältnis $\xi = L_2/L_3 = 1/2$ ab, um die Unterschiede der radialen Matrixelemente des L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 5d$) und des L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$) Überganges zu berücksichtigen [99, 169]. Der Faktor ξ ergibt sich aus dem Quotienten der Differenz der Abschwächungskoeffizienten: $\xi = (\mu_{L_2}(E_+) - \mu_{L_2}(E_-)) / (\mu_{L_3}(E_+) - \mu_{L_3}(E_-))$; mit den Abschwächungskoeffizienten bei Energien oberhalb der L_3 resp. L_2 Kante $\mu_{L_3,L_2}(E_+)$ und den Abschwächungskoeffizienten bei Energien unterhalb der L_3 resp. L_2 Kante $\mu_{L_3,L_2}(E_-)$. Die Abschwächungskoeffizienten sind in der Tabelle von Henke et al. [62] aufgeführt. Es wurden jeweils die der Kante energetisch am nächsten liegenden Werte verwendet. Für W ergibt sich $\xi = 1/(2,19)$ und für Re $\xi = 1/(2,20)$. Äquivalent könnte auch die Tabelle von Chantler et al. [20] verwendet werden. Die resultierenden Spin- und Bahnmomente weichen nicht mehr als $\pm 4\%$ (Re) resp. $\pm 8\%$ (W) von den unter Verwendung der Tabelle nach Henke et al. ermittelten Ergebnissen ab.
4. Wie schon in Abschnitt 3.1.3 dargestellt, muß von den XANES Spektren der Anteil der Übergänge $p \rightarrow s, p$ subtrahiert werden. Nach Chen et al. [22] kann dieser Beitrag durch eine Stufenfunktion an der jeweiligen Kante approximiert werden. Die für die XANES Spektren verwendete asymptotische Stufeninterpolationsfunktion ist:

$$I = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp[(E - E_0)/q]} + A_2 \quad (3.11)$$

mit der Intensität I , der linken Asymptote $A_1 = 0$, der rechten Asymptote A_2 ($A_2 = 1$ resp. $A_2 = \xi$ für die L_3 resp. L_2 Kante), dem die Breite der Stufe beeinflussenden Faktor q (es wurde $q = 0,5$ verwendet, wobei die Breite der Stufe das Ergebnis nicht beeinflußt), der Photonenenergie E und der Lage des Wendepunktes der Stufe E_0 . Der Wendepunkt E_0 liegt bei der gleichen Photonenenergie wie der Schwerpunkt der Absorptionskante (engl. *White Line*). Ein Vergleich der Rohdaten mit den Daten nach der Korrektur für die Selbst-Absorption und den *Edge Jump* ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die Stufenfunktion, welche von dem Spektrum in diesem Schritt subtrahiert wird, ist in rot eingezeichnet.

5. Nach der Subtraktion der Stufenfunktion werden mittels Integration die Flächen unter den XANES *White Lines* und XMCD Spektren bestimmt. Es gilt die Bezeichnung $D = \int_{L_3} I(\text{XMCD})$; $F = \int_{L_3} I(\text{XANES})$ für die Spektren der L_3 Kante und äquivalent $E = \int_{L_2} I(\text{XMCD})$; $G = \int_{L_2} I(\text{XANES})$ für die an der L_2 Kante.
6. Um mittels der magneto-optischen Summenregeln (3.4), (3.5) das magnetische Bahn- und Spinmoment zu berechnen, muß der Einfallswinkel Θ des Röntgenstrahls bezüglich der Probennormalen (in dem hier diskutierten experimentellen Aufbau gilt $\Theta = 0$, d.h. $\cos \Theta = 1$), sowie die nicht vollständige Polarisation der Röntgenstrahlung ($p = 98\%$), berücksichtigt werden. Unter Verwendung der im vorherigen Schritt bestimmten

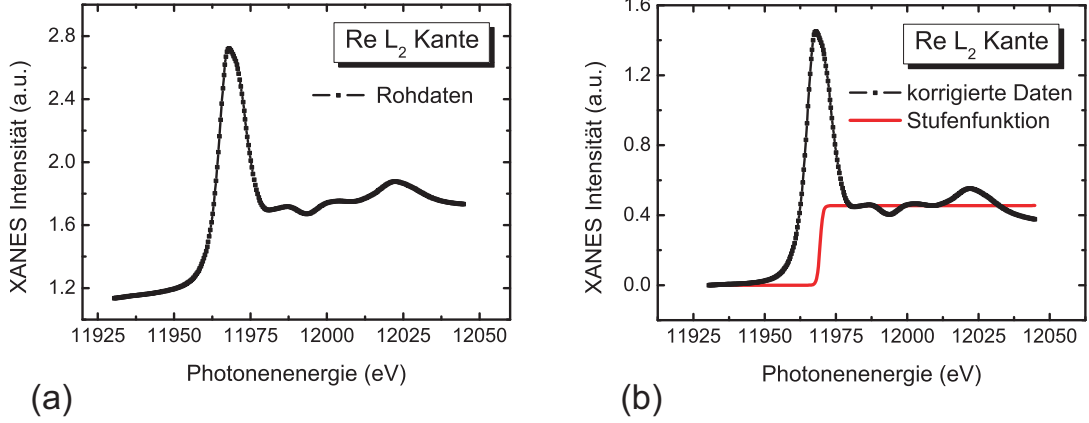


Abbildung 3.10: In (a) sind die Rohdaten der Messung an der Re L_2 Kante von $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ gezeigt. In (b) sind diese Daten für den Beitrag der Selbst-Absorption und den *Edge Jump* korrigiert und das Spektrum auf Grund des Unterschiedes im Absorptionsquerschnitt der $L_{2,3}$ Kanten mit dem Faktor $\xi = 1/2,20$ multipliziert. Die Stufenfunktion ist in rot eingezeichnet.

Integrale ergeben sich die magneto-optischen Summenregeln zu [167]:

$$m_L = -\frac{4n_h}{3p \cos \Theta} \cdot \frac{D + E}{F + G} \quad (3.12)$$

$$m_S = -2\frac{n_h}{p \cos \Theta} \cdot \frac{D - 2E}{F + G} \quad (3.13)$$

Die Anzahl der freien Zustände im 5d Band, n_h läßt sich aus den Bandstrukturrechnungen ermitteln. Die Werte weichen von den aus dem ionischen Bild erwarteten ($n_h^{\text{ionisch}}(\text{W}^{5+}) = 9$ und $n_h^{\text{ionisch}}(\text{Re}^{5+}) = 8$) deutlich ab, da hier u.A. Hybridisierungseffekte zum Tragen kommen [161]. Für Sr_2CrWO_6 und Ca_2CrWO_6 ist $n_h = 6,3$ [98], für $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ist $n_h = 5,3$ [29]. Im Fall von Sr_2CrWO_6 wurde n_h zusätzlich mit einer zweiten Rechnung zur Bandstruktur überprüft [130] und bestätigt.

7. Im Gegensatz zu den anderen ferromagnetischen Doppelperowskitproben befand sich die Sr_2CrWO_6 Probe während den Messungen bei Raumtemperatur. Um die Ergebnisse der Messungen dennoch direkt mit den anderen Daten vergleichen zu können, müssen die durch (3.12) und (3.13) bestimmten magnetischen Momente mit einem Skalierungsfaktor f multipliziert werden. Der Skalierungsfaktor f ergibt sich aus dem Quotienten der mittels SQUID bestimmten Sättigungsmagnetisierungen $M_S(T)$,

$$f = M_S(T = 5\text{K})/M_S(T = 300\text{K}) = 1,6216.$$

Im Folgenden bezieht sich die Diskussion für Sr_2CrWO_6 , falls nicht anders angegeben, auf die zu tiefen Temperaturen skalierten Spin- und Bahnmomente.

XMCD Hysteresekurven

Zusätzlich zu den XMCD-Spektren ergeben sich auch aus XMCD-Hysteresekurven wichtige Informationen über den Magnetismus am W resp. Re Ion in den Doppelperowskitproben. Die XMCD-Hysteresekurven erforderten den Einsatz des EMPHU Undulators, da dieser sehr kurze Umschaltzeiten der Helizität des Röntgenstrahles erlaubt. Für die Messung wurde an der L_2 Kante bei fester Energie das Magnetfeld einmal schrittweise gezykelt (z.B. $7\text{T} \rightarrow -7\text{T} \rightarrow 7\text{T}$ in 135 Schritten) und an jedem Meßpunkt eine Röntgenabsorptionsmessung mit jeweils

rechts- und linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung durchgeführt. Aus der Differenz der beiden Absorptionsmessungen für jeden Meßpunkt ergibt sich somit die XMCD-Intensität in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld.

Die mittels XMCD bestimmte Hysteresekurve am B' Ion soll qualitativ mit der mit SQUID bestimmten Magnetisierungskurve der jeweiligen gesamten Probe verglichen werden. Deshalb ist bei diesen XMCD Daten keine Hintergrundkorrektur notwendig.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Messungen zum magnetischen Röntgenzirkulardichroismus der vier Doppelperowskit-Materialien vorgestellt und anschließend in Abschnitt 3.3.5 diskutiert. Die XANES und XMCD Spektren der ferromagnetischen Proben sind in Abbildung 3.11 zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht sind in Abschnitt 3.3.5 die theoretischen Vorhersagen den experimentell bestimmten magnetischen Bahn- und Spinmomenten in Tabelle 3.3 gegenübergestellt.

3.3.1 Sr_2CrWO_6

Die XANES und XMCD Spektren der W $L_{2,3}$ Kanten von Sr_2CrWO_6 sind in Abb. 3.11(a) gezeigt. Betrachtet man zunächst nur die Absorptionsspektren, so fällt an den beiden Absorptionskanten (engl. *White Line*) die Feinstruktur des Maximums auf. Die Struktur dieser Maxima ist ein empfindlicher Indikator für den Valenzzustand des untersuchten Atoms, welcher seinerseits von dem Kristallfeld und der Aufspaltung auf Grund der Austauschwechselwirkung abhängt [11]. Beide Maxima zeigen eine Doppelpeakstruktur - wobei an der L_2 Kante das bei höheren Energien liegende Maximum sich in der Hochenergie-Schulter des anderen Maximums befindet. Diese Doppelpeakstruktur bildet die Aufspaltung des W 5d Bandes in t_{2g} und e_g ab - für Sr_2CrWO_6 beträgt sie $\Delta E_{5d} \sim 3,2\text{eV}$. Eine ähnliche Aufspaltung - in diesem Fall des 4d Bandes - wurde auch in den Messungen der Mo $L_{2,3}$ Kanten im ferromagnetischen Doppelperowskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nachgewiesen [11]. Im kantenfernen Bereich der Absorptionsspektren von Sr_2CrWO_6 zeigen sich die EXAFS-Oszillationen, hervorgerufen durch Interferenzen der von benachbarten Atomen reflektierten Fluoreszenzstrahlung. Um aus der Form der Absorptions- sowie XMCD Spektren detailliertere Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Materials zu ziehen, ist eine theoretische Modellierung - aufbauend auf den Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen - der experimentell ermittelten Kurven notwendig. Diese Modellierung ist sehr aufwendig, so daß bisher noch keine Ergebnisse für die hier diskutierten Spektren vorliegen [161].

Das aus den Absorptionsspektren ermittelte Differenzsignal ist in Abb. 3.11(a) in blau eingezeichnet. An beiden Kanten ist ein deutliches XMCD Signal zu erkennen - allein dessen Existenz belegt schon das Vorhandensein eines magnetischen Momentes am eigentlich nicht-magnetischen W. Somit kann aus der einfachen Betrachtung des Differenzsignals der Absorptionsspektren direkt die Vorhersage des SFKT-Modells (siehe 2.3.3), eines induzierten², magnetischen Moments am *nicht-magnetischen* B' Ion für Sr_2CrWO_6 , bestätigt werden.

Im SFKT-Modell stabilisiert das delokalisierte B' Elektron den Ferromagnetismus des Doppelperowskits. Hierbei ist der Spin dieses Elektrons - und damit auch das induzierte magnetische

²Bei der Beschreibung der mittels XMCD bestimmten, magnetischen B' Momente als *induzierte* Momente wird davon ausgegangen, daß nach dem SFKT Modell das magnetische Moment am B' Ion auf Grund der Hybridisierung und der Hüpfprozesse *induziert* wird. Es kann an dieser Stelle aber nicht ausgeschlossen werden, daß es sich um ein *intrinsisches 5d Moment* handelt. Um dies zu überprüfen wären Messungen an äquivalenten Doppelperowskiten $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$, mit nicht-magnetischen B Ionen und W (resp. Re) im W^{5+} (resp. Re^{5+}) Valenzzustand, notwendig.

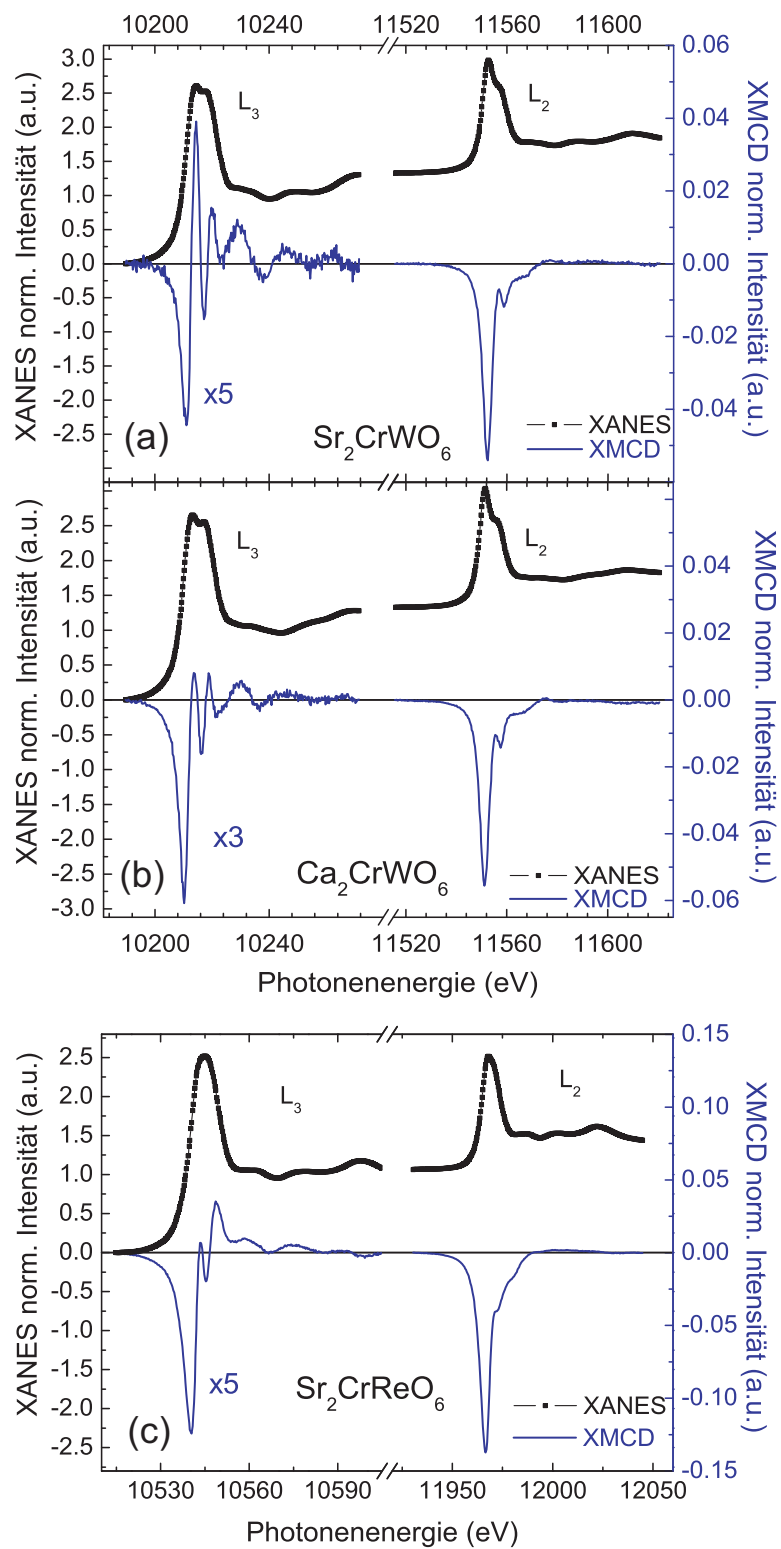


Abbildung 3.11: XANES (schwarze Datenpunkte) und XMCD (blaue Kurve) Spektren für (a) W $L_{2,3}$ bei Sr_2CrWO_6 , gemessen bei Raumtemperatur und magnetischen Feldern $\mu_0 H = \pm 7\text{T}$, (b) W $L_{2,3}$ bei Ca_2CrWO_6 ($T \sim 10\text{K}$, $\mu_0 H = \pm 7\text{T}$), (c) Re $L_{2,3}$ bei $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ($T \sim 10\text{K}$, $\mu_0 H = \pm 6\text{T}$). Die Daten sind für Selbst-Absorptions Effekte korrigiert und auf den *Edge Jump* normalisiert. Das XMCD Spektrum der L_3 Kante ist zur verbesserten Sichtbarkeit mit dem Faktor 5 (Sr_2CrWO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$) resp. 3 (Ca_2CrWO_6) multipliziert.

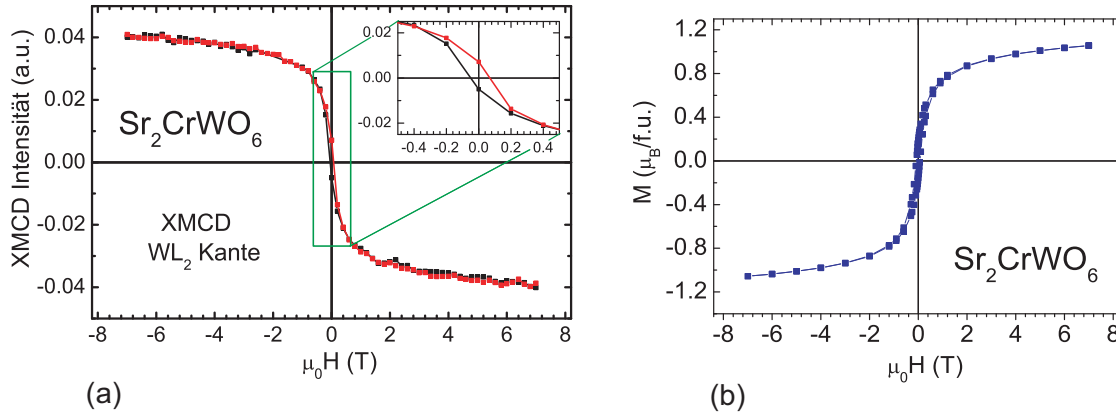


Abbildung 3.12: (a) XMCD Magnetisierungskurve an der W L_2 Kante von Sr_2CrWO_6 , gemessen bei Raumtemperatur. Im rechten Quadranten des Graphen ist eine Vergrößerung des Bereiches für kleine Felder gezeigt. (b) zum besseren Vergleich ist die schon in Abb. 3.9(b) gezeigte SQUID Magnetisierungskurve von Sr_2CrWO_6 nochmal abgebildet. Offensichtlich ist das mit XMCD untersuchte magnetische Moment am W antiparallel zum Gesamtmoment der Probe orientiert.

Moment am B' Ion - antiparallel zum lokalisierten magnetischen Moment am B Ion orientiert. Eine direkte Überprüfung der Orientierung der Momente zueinander ist der Vergleich von Magnetisierungskurven gemessen mit SQUID und XMCD (siehe Abb. 3.12). Mittels XMCD wurde die Magnetisierungskurve an der W L_2 Kante ermittelt (Abb. 3.12(a)); die an der gleichen Probe gemessenen SQUID Magnetisierungskurven zeigen das Gesamtmoment (Abb. 3.12(b)). Die Gegenüberstellung der beiden Magnetisierungskurven zeigt anschaulich die antiparallele Ausrichtung des magnetischen Momentes am W zum Gesamtmoment und damit zu dem lokalisierten Moment am Cr.

Nach dieser qualitativen Analyse der Daten läßt sich mittels der magneto-optischen Summenregeln quantitativ das magnetische Bahn- und Spinnmoment bestimmen. Es ergibt sich für W in Sr_2CrWO_6 das Spinnmoment $m_S(\text{exp}) = -0,33 \pm 0,02 \mu_B/W$ und das Bahnmoment $m_L(\text{exp}) = 0,12 \pm 0,02 \mu_B/W$. Die experimentell bestimmten Werte sind konsistent mit den aus der Bandstrukturechnung (FP-LMTO-GGA Full Potential Linear Muffin Tin Orbital method mit Generalized Gradient Approximation und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung, siehe Abschnitt 2.4) theoretisch vorhergesagten: $m_S(\text{theo}) = -0,31 \mu_B/W$, $m_L(\text{theo}) = 0,10 \mu_B/W$ [98].

3.3.2 Ca_2CrWO_6

Ersetzt man das Ion am A Platz, Sr^{2+} durch Ca^{2+} , so hat dies einen signifikanten Einfluß auf den magnetischen Austauschmechanismus, was wiederum Auswirkungen auf den magnetischen Röntgenzirkulardichroismus dieses Materials hat. Die Aufspaltung des 5d Bandes, welche in den Absorptionsspektren von Ca_2CrWO_6 analog zu Sr_2CrWO_6 zu einer Doppelpeakstruktur der *White Line* führt (Abb. 3.11(b)), beträgt $\Delta E_{5d} \sim 4,0\text{eV}$. Das XMCD Spektrum der L_3 Kante zeigt deutliche Unterschiede zu dem von Sr_2CrWO_6 , bei der L_2 Kante sind die Unterschiede weniger ausgeprägt. Die mittels der magneto-optischen Summenregeln berechneten magnetischen Momente sind - in Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus der Bandstrukturechnung (FP-LMTO-GGA) [98] - deutlich kleiner als bei Sr_2CrWO_6 . Für Ca_2CrWO_6 ergab sich: $m_S(\text{exp}) = -0,22 \pm 0,02 \mu_B/W$ [$m_S(\text{theo}) = -0,25 \mu_B/W$] und $m_L(\text{exp}) = 0,10 \pm 0,02 \mu_B/W$ [$m_L(\text{theo}) = 0,06 \mu_B/W$].

Diese Verringerung des induzierten magnetischen Moments am W bei Ca_2CrWO_6 im Ver-

gleich mit Sr_2CrWO_6 läßt sich mit der Veränderung der kristallinen Struktur erklären. Verursacht durch die unterschiedlichen Ionenradien von Sr^{2+} ($r(\text{Sr}^{2+}) = 1,44\text{\AA}$ [145]) und Ca^{2+} ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1,34\text{\AA}$ [145]), ändert sich durch den Austausch von Sr^{2+} mit dem kleineren Ca^{2+} die Doppelperowskit-Einheitszelle von kubisch zu monoklin (siehe auch Tabelle 3.1). Dieser Effekt kann bei den Doppelperowskiten über den Toleranzfaktor f ausgedrückt werden, wie in Kapitel 2 beschrieben. Zur Ermittlung der in Tabelle 3.2 aufgeführten Toleranzfaktoren wurden die Ionenradien nach Shannon [145] verwendet.

Tabelle 3.2: Toleranzfaktoren und Curie-Temperaturen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ferromagnetischen Doppelperowskite und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

| Material | Ca_2CrWO_6 | Sr_2CrWO_6 | $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ | $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Toleranzfaktor [119] | 0,945 | 0,99 | 1,006 | 1,000 |
| T_C | 160K | 443K | 635K | $\sim 400\text{K}$ [11] |

Nur wenn der Toleranzfaktor nahe Eins ist, ergibt sich eine kubische Einheitszelle. Eine Störung der kubischen Symmetrie auf Grund unterschiedlicher Ionenradien der Elemente auf den A und B Plätzen, d.h. $f \neq 1$, resultiert in einer Drehung und Verkipfung des Sauerstoffoktaeders. Infolgedessen weicht für $f \neq 1$ der B-O-B' Bindungswinkel von dem idealen Wert 180° ab, wodurch das delokalisierte B' Elektron stärker lokalisiert ist. Da nach dem SFKT-Modell (Abschnitt 2.3.3) der Ferromagnetismus in den Doppelperowskiten durch das B' Elektron vermittelt wird, hat eine stärkere Lokalisierung eine Schwächung der magnetischen Kopplung zur Folge.

Dies ist konsistent mit den experimentellen Daten: das beim monoklinen Ca_2CrWO_6 ermittelte induzierte magnetische Moment am W ist deutlich kleiner als beim kubischen Sr_2CrWO_6 . Beim Ca_2CrWO_6 ist das W Elektron also stärker lokalisiert, was zu einer schwächeren magnetischen Kopplung führt. Ein Maß für die Stärke der magnetischen Wechselwirkung ist die Curie-Temperatur: Ca_2CrWO_6 hat ein deutlich niedrigeres T_C als Sr_2CrWO_6 (vgl. Tabelle 3.2).

Das Verhältnis zwischen Toleranzfaktor, induziertem Spinmoment und T_C wird in der Diskussion (Abschnitt 3.3.5) erneut aufgegriffen und vertieft.

3.3.3 $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$

Bei der Betrachtung der Spektren von $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ (Abb. 3.11(c)), gemessen an den Re $L_{2,3}$ Kanten, fallen zwei deutliche Unterschiede zu den bisher diskutierten Spektren (Abb. 3.11(a), (b)) auf: zum einen ist scheinbar an beiden *White Lines* keine Doppelpeakstruktur zu beobachten, zum anderen ist das XMCD Signal signifikant stärker ($>$ Faktor 2 an der L_2 Kante). Die Aufspaltung des Re 5d Bandes ist in den in Abb. 3.11(c) gezeigten Absorptionsspektren nur auf Grund des Maßstabes nicht zu erkennen, sie wird jedoch in der vergrößerten Darstellung der Re L_2 Kante in Abbildung 3.1(c), Abschnitt 3.1 sichtbar. In Abb. 3.1(c) sind zwei zusammengehörige Einzelspektren, gemessen mit unterschiedlicher Helizität der Röntgenstrahlung an der Re L_2 Kante, dargestellt. Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß es sich bei Abb. 3.1(c) um nicht normierte Rohdaten handelt. Die *White Line* der mit linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung gemessenen Absorptionskurve zeigt eine Hochenergieschulter, wie sie auch bei den zuvor diskutierten Doppelperowskiten an der L_2 Kante zu sehen ist. Warum im Gegensatz zu den anderen Materialien keine deutlichere Aufspaltung der *White Line* zu beobachten ist, wird im Rahmen der schon bei Sr_2CrWO_6 angesprochenen, theoretischen Modellierung der Spektren geklärt werden müssen.

Die Intensität des XMCD Signals ist, ohne daß eine Differenzbildung der Absorptionskurven unterschiedlicher Helizität nötig wäre, bereits in Abbildung 3.1(c) deutlich zu erkennen. Mittels der magneto-optischen Summenregeln ergibt sich das Spinnmoment am Re zu $m_S(exp) = -0,68 \pm 0,02\mu_B/Re$ und für das Bahnmoment $m_L(exp) = 0,25 \pm 0,02\mu_B/Re$. Spin- und Bahnmoment dieses Materials sind deutlich größer als die der anderen untersuchten Doppelperowskite (siehe Tabelle 3.3). Das erhöhte induzierte magnetische Moment beruht auf dem zusätzlichen Elektron des Re^{5+} Ions im Vergleich mit dem W^{5+} : bei Sr_2CrReO_6 wird die magnetische Wechselwirkung durch zwei delokalisierte Elektronen stabilisiert.

Vaitheeswaran et al. [162] berechneten die Bandstruktur für Sr_2CrReO_6 mit zwei verschiedenen Approximationen. Zum einen, wie auch bei Sr_2CrWO_6 und Ca_2CrWO_6 , mit *FP-LMTO-GGA* und zum anderen mit *FP-LMTO-LSDA* (*LSDA*: *Local Spin Density Approximation*). In beiden Rechnungen wurde die Spin-Bahn Kopplung berücksichtigt. Es zeigt sich, daß die verwendete Approximation keinen großen Einfluß auf das resultierende Bahnmoment am Re hat: $m_L(theo) = 0,17\mu_B/Re$ (LSDA), $m_L(theo) = 0,18\mu_B/Re$ (GGA). Beim Spinnmoment hingegen liefert die GGA einen deutlich höheren Wert $m_S(theo) = -0,85\mu_B/Re$ als die LSDA $m_S(theo) = -0,69\mu_B/Re$. Im Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten ergibt sich, daß das mit LSDA theoretisch vorhergesagte Spinnmoment eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt, wohingegen das mit GGA berechnete Spinnmoment um den Faktor $\sim 1,25$ zu groß ist. Bezüglich des Bahnmomentes wurden auf Grund der theoretischen Modelle deutlich kleinere Werte erwartet, das experimentell bestimmte Bahnmoment ist um den Faktor $\sim 1,5$ (LSDA) resp. $\sim 1,4$ (GGA) größer. Diese Diskrepanz unterstreicht die Relevanz von relativistischen Effekten bei dem schweren Ion Re. Im Folgenden bezieht sich der Vergleich von experimentellen Daten und theoretischen Rechnungen für Sr_2CrReO_6 auf die Ergebnisse aus der *FP-LMTO-LSDA* Bandstrukturrechnung.

Wie bei Sr_2CrWO_6 wurde auch bei Sr_2CrReO_6 eine XMCD Hysteresekurve an der $B' L_2$ Kante gemessen (siehe Abb. 3.13). Die Probe befand sich während der Messung bei $T \sim 10K$. Wie in Abbildung 3.13 gezeigt, ist das mittels XMCD gemessene magnetische Moment am Re antiparallel zum Gesamtmoment der Probe orientiert. Dieser direkte Vergleich zwischen XMCD und SQUID Messung bestätigt auch bei Sr_2CrReO_6 die Vorhersage des SFKT-Modells. Bemerkenswert ist das hohe Koerzitivfeld von Sr_2CrReO_6 , es beträgt 1,27T bei $T = 5K$.

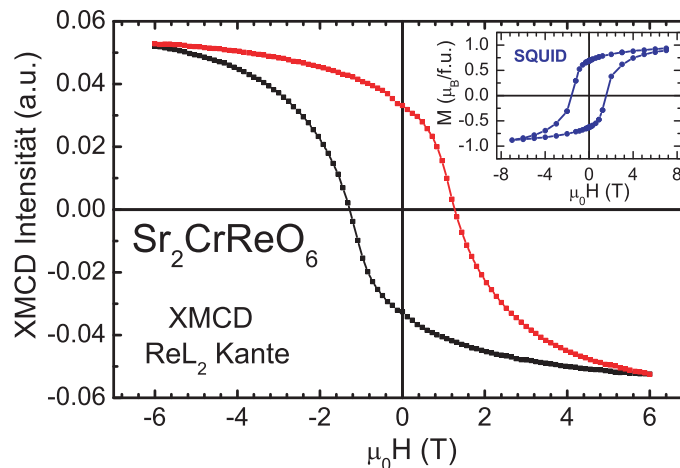


Abbildung 3.13: XMCD Hysteresekurve an der $Re L_2$ Kante von Sr_2CrReO_6 , gemessen bei $T \sim 10K$. Im rechten Quadranten des Graphen ist zum besseren Vergleich die schon in Abb. 3.9(f) gezeigte SQUID Magnetisierungskurve von Sr_2CrReO_6 nochmal abgebildet. Auch bei Sr_2CrReO_6 ist offensichtlich das mit XMCD untersuchte magnetische Moment am Re antiparallel zum Gesamtmoment der Probe orientiert. Bemerkenswert ist auch das hohe Koerzitivfeld dieses Materials von 1,27T.

3.3.4 Sr_2FeWO_6

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Doppelperowskiten ist für Sr_2FeWO_6 der antiferromagnetische dem ferromagnetischen Grundzustand gegenüber energetisch begünstigt. Wie bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert, befinden sich bei Sr_2FeWO_6 keine Zustände an der Fermikante, dieses Material ist isolierend [38]. Fe und W liegen hierbei in der Valenz $\text{Fe}^{2+} - \text{W}^{6+}$ vor - die W 5d Schale ist unbesetzt. Der antiferromagnetische Superaustausch der Fe^{2+} Ionen ist thermisch nicht sehr stabil, schon bei $T_N = 38\text{K}$ (siehe Tabelle 3.1) ist auf Grund des langen Austauschpfades, siehe Abschnitt 2.3.1, die antiferromagnetische Néel-Temperatur erreicht.

Nach den Bandstrukturrechnungen ist also kein magnetisches Moment am W zu erwarten. Um dies mittels der Messung des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus zu überprüfen, wurde die Probe zunächst auf $T \sim 10\text{K}$, unterhalb der Néel-Temperatur, abgekühlt und dann auf die Meßtemperatur $T_M \sim 40\text{K}$, etwas oberhalb der Néel-Temperatur, gebracht. Bei T_M ist der Einfluß durch die internen Felder, auf Grund der antiferromagnetischen Kopplung der Fe Ionen, nicht mehr relevant und daher wäre ein magnetisches Moment des W - sofern vorhanden - meßbar.

In Abbildung 3.14(a) sind die Absorptionsspektren von W in Sr_2FeWO_6 gezeigt. An beiden Kanten zeigt sich eine deutliche Doppelppeakstruktur der *White Line*, die Aufspaltung des W 5d Bandes beträgt $\Delta E_{5d} \sim 3,8\text{eV}$. In diesem Graphen wurde auf eine Darstellung der XMCD Spektren verzichtet, da die Intensität des XMCD Signals von der gleichen Größenordnung ist wie die des Residuums.

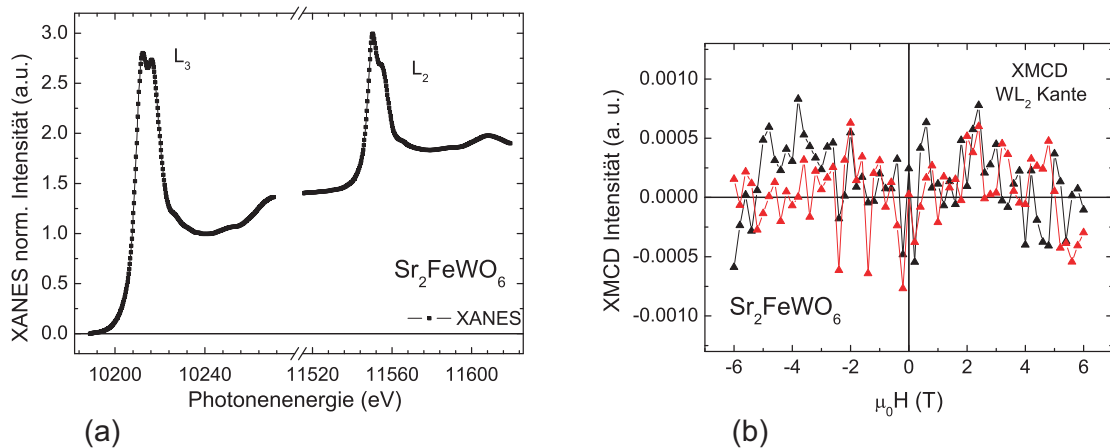


Abbildung 3.14: (a) W $L_{2,3}$ XANES (schwarze Datenpunkte) Spektren für Sr_2FeWO_6 , gemessen bei $T \sim 40\text{K}$ und magnetischen Feldern $\mu_0 H = \pm 6\text{T}$. Das XMCD Signal ist von der gleichen Größe wie das Residuum und deshalb hier nicht gezeigt. Ein Vergleich der XMCD Spektren der drei W-Doppelperowskite ist in Abb. 3.15 dargestellt. (b) Messung der feldabhängigen XMCD Intensität an der W L_2 Kante. Es ist kein signifikantes XMCD Signal detektierbar.

Zum Vergleich sind die XMCD Spektren gemessen an den $WL_{2,3}$ Kanten von Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6 und Sr_2FeWO_6 in Abbildung 3.15 zusammengefaßt. Während für Sr_2CrWO_6 und Ca_2CrWO_6 an beiden Kanten ein deutliches XMCD Signal detektierbar war, ist dieses für Sr_2FeWO_6 vernachlässigbar klein, folglich kann für das W Ion in Sr_2FeWO_6 kein magnetisches Moment nachgewiesen werden. Diese Aussage wird bestätigt von der Messung der feldabhängigen XMCD Intensität an der W L_2 Kante (siehe Abb. 3.14(b)). Es ist keine Abhängigkeit des XMCD Signals vom äußeren Magnetfeld erkennbar. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den oben beschriebenen Vorhersagen aus der Bandstrukturrechnung.

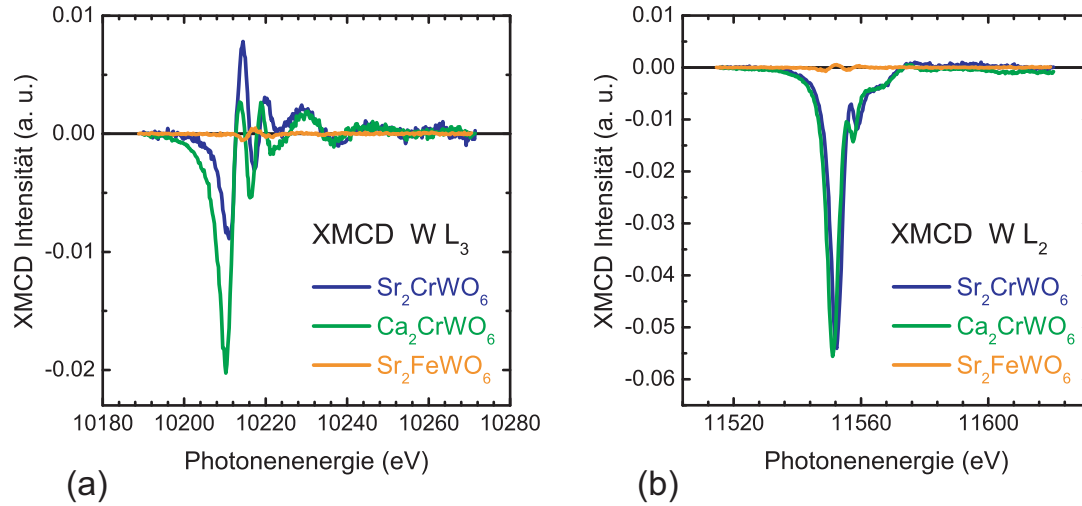


Abbildung 3.15: Vergleich der XMCD Spektren an der (a) W L₃ und (b) W L₂ Kante von Sr₂CrWO₆, Ca₂CrWO₆ und Sr₂FeWO₆. Es zeigt sich deutlich, daß für das antiferromagnetische Sr₂FeWO₆ das XMCD Signal vernachlässigbar klein ist.

3.3.5 Diskussion

Das Ziel der XMCD Studie an ferromagnetischen Doppelperowskiten war die Untersuchung des magnetischen Austauschmechanismus dieser Materialien und die Überprüfung der Vorhersagen des SFKT Modells. Insbesondere, da in der Literatur - wie zu Beginn dieses Kapitels gezeigt - sehr uneinheitliche experimentelle Ergebnisse bezüglich des magnetischen Moments am Mo Ion in Sr₂FeMoO₆ diskutiert werden, war die Untersuchung des magnetischen Moments am B' Ion bei weiteren ferromagnetischen Doppelperowskiten notwendig.

Mittels XMCD Spektroskopie wurde am gleichen experimentellen Aufbau an mehreren ferromagnetischen Doppelperowskitproben sowohl die Existenz als auch die Größe des magnetischen Momentes am B' Ion überprüft und mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Die Ergebnisse der in den Abschnitten 3.3.1 bis 3.3.3 diskutierten Messungen an ferromagnetischen Doppelperowskiten, sowie die theoretischen Vorhersagen, sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Die experimentell ermittelten Werte für das Spinmoment sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen.

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der experimentell bestimmten und theoretisch vorhergesagten Spin- und Bahnmomente am B' Ion. Für die Diskussion wurden auch die experimentellen Ergebnisse zu Sr₂FeMoO₆ von Besse et al. [11] - ebenfalls gemessen am ESRF, Beamline ID12 - in diese Tabelle aufgenommen.

| | Material | m_S (μ_B /f.u.) | m_L (μ_B /f.u.) | $ m_L/m_S $ |
|---------|--|------------------------|------------------------|-----------------|
| Exp. | Sr ₂ CrWO ₆ | $-0,33 \pm 0,02$ | $0,12 \pm 0,02$ | $0,35 \pm 0,01$ |
| | Ca ₂ CrWO ₆ | $-0,22 \pm 0,02$ | $0,10 \pm 0,01$ | $0,44 \pm 0,03$ |
| | Sr ₂ CrReO ₆ | $-0,68 \pm 0,02$ | $0,25 \pm 0,02$ | $0,37 \pm 0,02$ |
| | Sr ₂ FeMoO ₆ [11] | $-0,32 \pm 0,05$ | $-0,05 \pm 0,05$ | 0,15 |
| Theorie | Sr ₂ CrWO ₆ [98] | -0,31 | 0,10 | 0,32 |
| | Ca ₂ CrWO ₆ [98] | -0,25 | 0,06 | 0,25 |
| | Sr ₂ CrReO ₆ (LSDA)[162] | -0,69 | 0,17 | 0,25 |
| | Sr ₂ FeMoO ₆ [76] | -0,24 | 0,02 | 0,09 |

Hierbei ist zu beachten, daß für die Bandstrukturechnungen ideale Doppelperowskite angenommen wurden. Die realen Proben haben z.B. Unordnungsdefekte (B Ionen auf B' Plätzen und B' Ionen auf B Plätzen), ebenso ist der exakte Sauerstoffgehalt der Proben nicht bekannt. Zudem wurden die Messungen bei endlichen Temperaturen durchgeführt. Trotz dieser Einwände ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bezüglich des induzierten Spinmoments am B' Ion erstaunlich gut. An dieser Stelle sei ebenfalls erwähnt, daß die theoretischen und die experimentellen Ergebnisse unabhängig voneinander ermittelt und erst danach miteinander verglichen wurden.

In Abbildung 3.16 sind die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten magnetischen Bahn- und Spinmomente graphisch dargestellt. Es wird deutlich, daß mit zunehmendem Spinmoment auch das Bahnmoment anwächst; dieser Trend ist qualitativ auch in den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen sichtbar (siehe Tabelle 3.3). Die Größe des Bahnmoments - und damit auch der Koeffizient $|m_L/m_S|$ - wird in den theoretischen Vorhersagen allerdings unterschätzt. Dieses Problem, daß z.B. LSDA Bandstrukturechnungen die Größe des magnetische Bahnmoments - auch für Co und Fe - gelegentlich unterschätzen, wird in der Literatur diskutiert (siehe Ravindran et al [124] und Referenzen darin) und ist natürlich stark abhängig von den Details der verschiedenen Rechnungen.

Abbildung 3.16 zeigt außerdem, daß - gemäß der dritten Hundschen Regel - das Spin- und das Bahnmoment am W resp. Re, auf Grund der weniger als halb gefüllten 5d Schale, antiparallel zueinander orientiert sind. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei Fe/W Vielfachschichtsystemen (Dicke der einzelnen Schichten: Fe: 1nm, W: 0,5nm) für das am W induzierte Moment die Verletzung dieser dritten Hundschen Regel beobachtet wurde [169].

Es ist bemerkenswert, daß für Sr_2CrWO_6 und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ das experimentell ermittelte Spinmoment nur um den Faktor $|m_S/m_L| \sim 2,75$ größer ist als das Bahnmoment, für Ca_2CrWO_6 gilt sogar $|m_S/m_L| \sim 2,2$. Das große, ungequenchte 5d Bahnmoment zeigt die Relevanz der Spin-Bahn Kopplung für das delokalisierte t_{2g} B' Elektron. Im Gegensatz dazu ist das Bahnmoment am Mo in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (im Folgenden bezieht sich die Diskussion auf die Daten von Besse et al. [11], siehe auch Tabelle 3.3) im Vergleich zum Spinmoment vernachlässigbar klein, das delokalisierte 4d t_{2g} Mo Elektron hat ein quasi-gequenches Bahn-

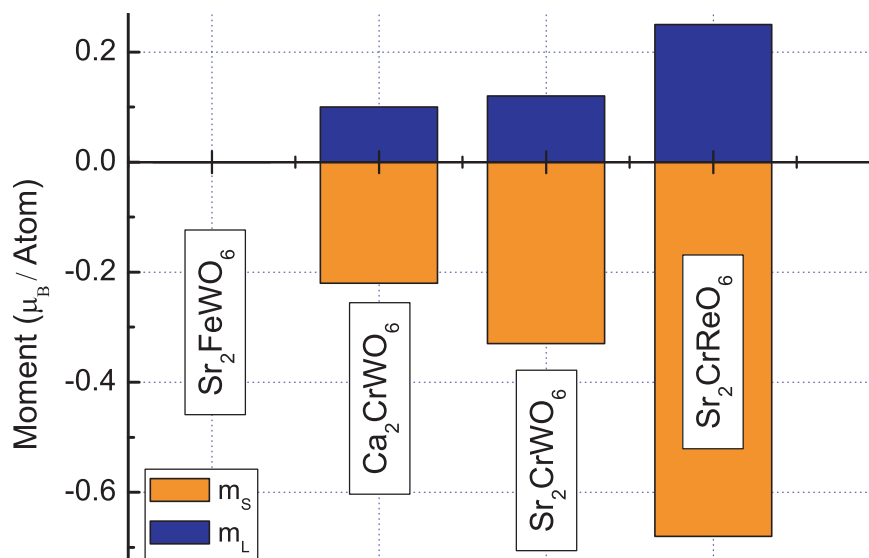


Abbildung 3.16: Graphischer Vergleich der mittels der magneto-optischen Summenregeln berechneten magnetischen Bahn- und Spinmomente.

moment. Es ist unwahrscheinlich, daß sich dieses Phänomen durch eine unterschiedlich starke, die Spin-Bahn Kopplung unterdrückende [82], Kristallfeldaufspaltung erklären läßt, da sowohl bei W - wie hier diskutiert - als auch bei Mo [11] die Signatur der Kristallfeldaufspaltung von $\Delta E \sim 3 - 4\text{eV}$ bei den $L_{2,3}$ *White Lines* vorhanden ist. Allerdings muß bei der Diskussion dieses Phänomens berücksichtigt werden, daß der Einfluß von relativistischen Effekten mit ansteigender Ordnungszahl Z zunimmt [15, 174] und somit bei den im Gegensatz zum Mo ($Z = 42$) viel schwereren Elementen W ($Z = 74$) und Re ($Z = 75$) relevant wird. Zusätzlich zu Effekten beruhend auf dem B' Ion muß in diesem Zusammenhang auch der Einfluß der Hybridisierung der B mit den B' Ionen berücksichtigt werden. Die B Ionen - in diesem Fall Cr und Fe - beeinflussen die energetische Lage der hybridisierten Bänder. Ebenso besitzen Cr und Fe eine unterschiedliche Anzahl an 3d Elektronen. Die Auswirkungen, die ein Austausch des B Ions auf das System haben kann, zeigt sich deutlich beim Vergleich von Sr_2CrWO_6 und Sr_2FeWO_6 : für Sr_2CrWO_6 ist der ferromagnetische Grundzustand der energetisch günstigste, für Sr_2FeWO_6 ist es der antiferromagnetische.

Als ein Beispiel für ein System, bei dem der Austausch des Hybridisierungspartners die magnetischen Eigenschaften stark verändert, seien die - im Vergleich zu den Doppelperowskiten *einfacheren* - ferromagnetischen Verbindungen VAu_4 und VCu_4 betrachtet. Für diese Materialien wurde der Einfluß der Hybridisierung auf das Bahnmoment mittels Bandstrukturrechnung gezeigt [47]: für VAu_4 sind unter Verletzung der dritten Hundtschen Regel Spin- und Bahnmoment beim V parallel orientiert, wohingegen bei VCu_4 diese antiparallel orientiert sind. Nach Galanakis et al. [47] ist die Stärke und Orientierung des Bahnmomentes am V von der Spin-Bahn Kopplung beim Au resp. Cu abhängig.

Um die unterschiedlichen Beiträge und deren Relevanz bezüglich des magnetischen Bahnmomentes am B' Ion in Doppelperowskiten zu klären, wäre die Untersuchung von weiteren Materialien - wie z.B. dem ferromagnetischen $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ - notwendig.

In Abschnitt 3.3.2 wurde bereits der Zusammenhang zwischen dem induzierten Spinmoment am W und der Stärke des ferromagnetischen Austausches für Sr_2CrWO_6 und Ca_2CrWO_6 angesprochen. Diese Diskussion soll nun an dieser Stelle wieder aufgegriffen und auf $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ erweitert werden. In Abbildung 3.17(a) sind die Spinmomente am B' Ion der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, ferromagnetischen Doppelperowskite (blaue Quadrate) und von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (rotes Dreieck) gegen die Curie-Temperatur der Proben aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß das induzierte Spinmoment am B' Ion mit der Curie-Temperatur skaliert. Auf Grund der am Anfang dieses Abschnittes diskutierten Unordnungsdefekte (sowie dem nicht genau bekannten Sauerstoffgehalt) von realen Proben, welche nicht nur Einfluß auf m_S sondern auch auf T_C haben, können aus dieser Korrelation keine quantitativen Schlüsse gezogen werden (wie z.B. die Vorhersage von T_C aus Bandstrukturrechnungen). Bei der qualitativen Betrachtung zeigt sich jedoch deutlich die Abhängigkeit von m_S und T_C .

Der Toleranzfaktor zeigt nur bei Ca_2CrWO_6 eine deutliche Abweichung von $f = 1$ (siehe Tabelle 3.2). Das kleine induzierte Spinmoment in Zusammenhang mit der niedrigen Curie-Temperatur kann durch die Struktur dieses Materials, welche verkippte B-O- B' Bindungswinkel und damit eine stärkere Lokalisierung des delokalisierten W Elektrons bedingt, erklärt werden. Sr_2CrWO_6 und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ haben ein ähnliches T_C und auch die Stärke des B' Spinmomentes weicht bei diesen Materialien nur wenig voneinander ab. Im Vergleich zu diesen beiden Doppelperowskiten steht bei $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ein zweites, delokalisiertes Elektron am Re zur Stabilisierung der magnetischen Austauschwechselwirkung zur Verfügung. Folglich ist das induzierte Moment am Re, sowie die Curie-Temperatur dieses Materials, deutlich erhöht. Zusammenfassend zeigt Abb. 3.17(a) den Zusammenhang zwischen dem Spinmoment am ei-

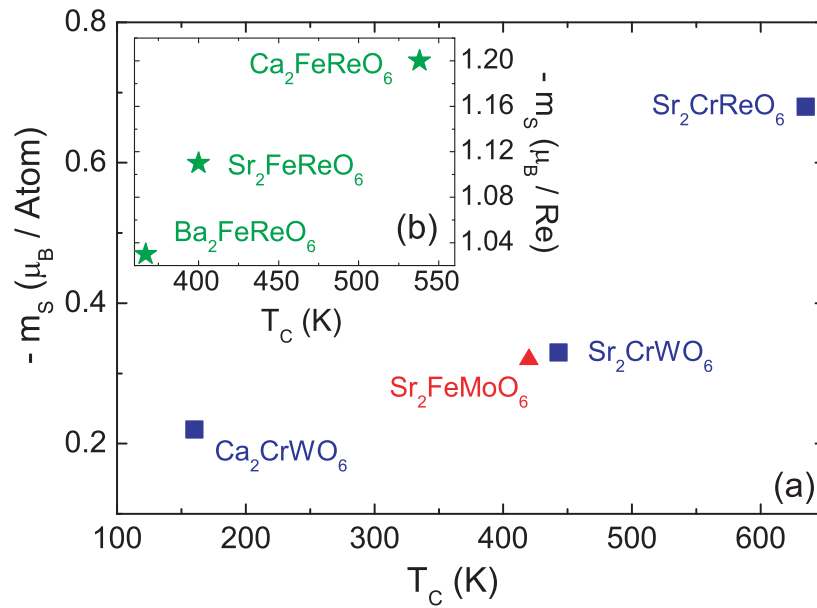


Abbildung 3.17: Spinmoment am B' Ion aufgetragen gegen T_c . (a) Die blauen Quadrate sind die in dieser Arbeit diskutierten Daten, das rote Dreieck ist das von Besse et al. [11] am Mo von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ bestimmte Spinmoment, das rote Dreieck ist das von Besse et al. [11] am Mo von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ bestimmte Spinmoment. (b) Die Untersuchung von A_2FeReO_6 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) [147] zeigt die gleiche Abhängigkeit von T_c und m_s . Da aber Sikora et al. [147] eine erheblich größere Anzahl an Löchern im 5d Band ($n_h > 8$) zur Normierung verwendet haben, ist auch das aus den magneto-optischen Summenregeln erhaltene Spinmoment am Re deutlich erhöht.

gentlich nicht-magnetischen B' Ion, also dem Grad der Delokalisierung der B' Elektronen, und der Curie-Temperatur, welche ein Maß für die Stärke der magnetischen Austauschwechselwirkung ist.

In Abbildung 3.17(b) sind die kürzlich von Sikora et al [147] mit XMCD bestimmten Spinmomente am Re Ion von drei weiteren Doppelperowskiten der Form A_2FeReO_6 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) zusammengefaßt. Die Daten zeigen den gleichen Trend der Skalierung von Spinmoment am B' Ion Re und der Curie-Temperatur, der Absolutwert des Spinmomentes ist aber deutlich höher als bei den in dieser Arbeit diskutierten Materialien. Dies hängt ursächlich mit der in die magneto-optischen Summenregeln eingehenden Anzahl an Löchern n_h im 5d Band zusammen. Für die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Spin- und Bahnmomente wurde n_h aus der berechneten Bandstruktur bestimmt (Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6 $n_h = 6,3$ [98]; $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ $n_h = 5,3$ [29]) - für Sr_2CrWO_6 wurde n_h zusätzlich mit einer zweiten Rechnung zur Bandstruktur überprüft [130]. Sikora et al. bestimmten n_h aus dem ionischen Bild, daher liegt der Wert des verwendeten n_h zwischen 8 (Re^{5+}) und 9 (Re^{6+}) [147]. Die Messungen von Sikora et al. wurden in der Transmissionsgeometrie bei magnetischen Feldern von 0,5T resp. 2T und bei einem Polarisationsgrad der Röntgenstrahlung von $p = 77\%$ resp. $p = 79\%$ durchgeführt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Unterschiede im experimentellen Aufbau und der Meßmethodik ebenfalls zu den unterschiedlichen Werten des experimentell bestimmten Spinmomentes beitragen. Gleichwohl ist die Skalierung des Spinmomentes mit der Curie-Temperatur in den in Abb. 3.17(a) als auch in den in Abb. 3.17(b) gezeigten Datensätzen klar erkennbar.

Abschließend sei hervorgehoben, daß, im Gegensatz zu dem Skalenverhalten von T_c mit dem Spinmoment am B' Ion, keine Korrelation zwischen der Curie-Temperatur und dem Gesamtmoment - bestehend aus der Summe der lokalen magnetischen Momente am B und B' Ion - auftritt. Wäre dies der Fall, so müßte $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ das höchste und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ das niedrigste

T_C aufweisen. Die Stabilität der magnetischen Austauschwechselwirkung ist daher nicht vom gesamten magnetischen Moment der Probe abhängig sondern von dem durch Delokalisierung induzierten Spinmoment am B' Ion.

3.4 Zusammenfassung

Die magnetische Austauschwechselwirkung in den ferromagnetischen Doppelperowskiten wird im SFKT Modell mittels generalisiertem Doppelaustausch erklärt. Als Konsequenz dieses Modells erwartet man am *nicht-magnetischen* B' Ion der ferromagnetischen Doppelperowskite ein *induziertes* magnetisches Moment, welches antiparallel zu dem lokalisierten Moment am B Ion orientiert ist.

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse von Untersuchungen - sowohl mit Neutronenstreuung als auch mit magnetischem Röntgenzirkulardichroismus - des magnetischen Momentes von Mo in Sr_2FeMoO_6 ergaben ein sehr uneinheitliches Bild [11, 50, 107, 125]. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das magnetische Moment am B' Ion von unterschiedlichen Doppelperowskiten mittels der elementselektiven Methode der XMCD Spektroskopie untersucht und mit theoretischen Vorhersagen aus der Bandstrukturechnung verglichen. Für die drei ferromagnetischen Materialien Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6 und Sr_2CrReO_6 konnte im Experiment eindeutig die Existenz eines magnetischen Momentes am ursprünglich nicht-magnetischen B' Ion nachgewiesen werden. Ein direkter Vergleich von XMCD Magnetisierungskurven, gemessen an der B' L_2 Kante, und Magnetisierungskurven der gesamten Probe, gemessen mit einem SQUID Magnetometer, zeigte die antiparallele Orientierung des magnetischen Momentes am B' Ion zu dem am B Ion. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen daher die Vorhersagen des SFKT Modells zum magnetischen Austauschmechanismus bei ferromagnetischen Doppelperowskiten. Als Vergleich zu den ferromagnetischen Proben wurde ebenfalls der Antiferromagnet Sr_2FeWO_6 mittels XMCD Spektroskopie untersucht. Bei diesem Material konnte, wie erwartet, kein magnetisches Moment am W nachgewiesen werden.

Die Anwendung der magneto-optischen Summenregeln nach Thole und Carra [19, 156] erlaubt die quantitative Bestimmung der magnetischen Bahn- und Spinmomente. Für das Spinmoment am B' Ion zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell und der theoretisch ermittelten Werte, wohingegen das theoretisch berechnete Bahnmoment kleiner ist als das experimentell bestimmte. Das Verhältnis von Spin- zu Bahnmoment zeigt deutlich die Relevanz der Spin-Bahn Kopplung für das delokalisierte B' $5d\ t_{2g}$ Elektron.

Trägt man das induzierte Spinmoment am B' Ion gegenüber der Curie-Temperatur der Proben auf, so zeigt sich, daß m_S und T_C korreliert sind. Dieses Skalierungsverhalten zeigt den Zusammenhang zwischen dem Spinmoment am eigentlich nicht-magnetischen B' Ion - welches, auf Grund der Delokalisierung des B' Elektrons und der Kopplung des Elektronenspins mit dem lokalisierten Moment am B Ion, am B' Ion induziert wird - und der Curie-Temperatur, welche ihrerseits ein Maß für die Stärke der magnetischen Austauschwechselwirkung ist. Dieses experimentelle Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem SFKT-Modell.

Beim Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten muß berücksichtigt werden, daß im theoretischen Modell der *perfekte* Doppelperowskit angenommen wurde, da die theoretische Modellierung von Systemen mit Defekten sehr aufwändig ist. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *realen* Proben haben ein gewisses Maß an Unordnung auf den B/B' Untergitterplätzen, ebenso konnte der Sauerstoffgehalt dieser Proben nicht exakt bestimmt werden. Um den Einfluß dieser Defekte auf die magnetische Austauschwechselwirkung zu quantifizieren, wäre die Untersuchung von Probenserien, bei denen idealer Weise bei gleichbleibender Struktur nur ein Defektparameter - wie z.B. der Grad der Unordnung - variiert, von großem Interesse. Um den Einfluß der Gitterstruktur auf den magnetischen Austauschmechanismus zu untersuchen, wären XMCD Messungen an epitaktischen, dünnen Filmen hilf-

reich, da hier durch eine geeignete Auswahl der Substrate Einfluß auf die Verspannung der Doppelperowskit-Einheitszelle genommen werden kann - bei gleichzeitiger Beibehaltung der chemischen Zusammensetzung. Um den aus der Deformation der Einheitszelle resultierenden Effekt eindeutig messen und zuordnen zu können, müßten jedoch die anderen Defektparameter konstant gehalten werden, insbesondere sollten die Filme einen möglichst hohen Grad an Ordnung auf den B/B' Untergitterplätzen aufweisen.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß, wie bereits in Abschnitt 3.3.1 erwähnt, in diesem Kapitel das magnetische Moment des B' Ions der ferromagnetischen Doppelperowskite $A_2BB'O_6$ - in Anlehnung an das SFKT Modell - als *induziertes* Moment bezeichnet wurde. Das SFKT Modell beschreibt den magnetischen Austausch über die Hybridisierung und das Hüpfen zwischen B und B' Zuständen. Das Spinmoment des delokalisierten B' Elektrons koppelt hierbei antiferromagnetisch zum lokalisierten Moment des B Ions - am B' Ion wird also auf Grund dieser Wechselwirkung ein magnetisches Moment *induziert*. Es kann allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei W und Re anstelle eines *induzierten* um ein *intrinsisches* 5d Moment handelt. Um diese Fragestellung zu untersuchen, wäre eine äquivalente XMCD Studie an doppelperowskitischen Materialien Sr_2BWO_6 und Sr_2BReO_6 notwendig, bei denen das B Ion ein *nicht-magnetisches* Ion ist und W in der Valenz W^{5+} , resp. Re als Re^{5+} , vorliegt.

In diesem Kapitel zur Untersuchung des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus an doppelperowskitischen Materialien wurden sowohl die physikalischen Grundlagen dieser elementselektiven Methodik diskutiert, als auch das Experiment und die an den Doppelperowskiten gemessenen Daten. Zusammenfassend zeigt sich, daß die experimentellen Ergebnisse der ferromagnetischen Materialien die Vorhersagen des SFKT Modells bezüglich der Existenz eines magnetischen Momentes am B' Ion und dessen Orientierung eindeutig bestätigen. Dies gilt ebenso für die Korrelation zwischen dem experimentell bestimmten Spinmoment am B' Ion und der Curie-Temperatur der Proben, welche den Zusammenhang zwischen der Delokalisierung des B' Elektrons und der Stabilität der magnetischen Austauschwechselwirkung aufzeigt.

Kapitel 4

Theorie des elektrischen Transports

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im anwendungsnahen Bereich der Herstellung und Charakterisierung von dünnen Filmen des Doppelperowskits Sr_2CrWO_6 . Hierbei wurden die Magnetotransporteigenschaften dieser Filme, also die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeiten des elektrischen Widerstandes, untersucht.

In diesem Kapitel werden die hinsichtlich der Datenauswertung in Kapitel 5 relevanten Transportprozesse diskutiert. Um die - durch den jeweiligen Transportprozeß bedingte - Abhängigkeit des Widerstandes ρ von der magnetischen Feldstärke H und der Temperatur T zu verdeutlichen, sind die, teils auch material- oder probenspezifischen, Vorfaktoren zu konstanten Termen zusammengefaßt. Die explizite Zusammensetzung dieser Terme ist in Kapitel 5 angegeben, wenn dies für die Datenauswertung relevant ist, sonst sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

Der zunächst in Abschnitt 4.1 betrachtete gewöhnliche Transport in Metallen ist nicht ausreichend um die beobachteten Phänomene zu beschreiben. Daher wird in den Abschnitten 4.2 bis 4.6 auf weitere, den elektrischen Transport beeinflussende Effekte wie den Anisotropen Magnetowiderstand oder die Magnonen-Streuung eingegangen. Verschiedene Mechanismen für das Auftreten eines Metall-Isolator-Überganges sind in Abschnitt 4.7 zusammengefaßt. Auf der isolierenden Seite des Metall-Isolator-Überganges stehen die in Abschnitt 4.8 und 4.9 diskutierten Transportmechanismen zur Verfügung: der thermisch aktivierte Transport und der Hüpftransport. Zum Abschluß, unter 4.10, findet eine kurze Betrachtung des Beitrags von Polaronen zum Transport statt.

4.1 Transport in Metallen

Die Periodizität des Potentials in kristallinen Materialien, gegeben durch die Positionen der Ionenrümpfe, erlaubt die Beschreibung der Elektronwellenfunktionen mittels Blochwellen. Um jedoch Transportphänomene untersuchen zu können, ist eine möglichst genaue Bestimmung des Quasiimpulses \vec{p} notwendig, nicht aber die der Ortskoordinate \vec{r} . Die Unschärfe von \vec{r} ist nur durch die mittlere freie Weglänge l der Elektronen begrenzt $l > \Delta r$, die sich aus der Streuung der Ladungsträger ergibt. Im quasiklassischen Ansatz wird die Summe der Blochwellen in einem kleinen Impulsintervall Δp ermittelt und so ein Blochwellenpaket erzeugt. Aus der Heisenbergschen Unschärferelation: $\Delta p \Delta r \sim \hbar$ erhält man als Bedingung für den quasiklassischen Ansatz:

$$p \gg \Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta r} \gg \frac{\hbar}{l} \quad (4.1)$$

oder äquivalent:

$$\lambda_F = \frac{2\pi\hbar}{p} \ll l \quad (4.2)$$

mit der Fermiwellenlänge λ_F der Ladungsträger [1].

In *nicht-magnetischen Metallen* ergibt sich das Verhalten des Widerstandes ρ bei tiefen Temperaturen (Temperatur $T \ll \Theta_D$ Debye-Temperatur) zu:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{in}} \quad (4.3)$$

mit dem durch die Streuung an Defekten hervorgerufenen konstanten Term ρ_0 (Restwiderstand) und dem durch inelastische Streuprozesse, wie Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Streuung, bedingten Widerstand ρ_{in} [94]. Sind nun Widerstandsbeiträge sowohl durch Elektron-Elektron-Streuung ($\rho_{\text{ee}} \propto T^2$) als auch durch Elektron-Phonon-Streuung ($\rho_{\text{ep}} \propto T^5$) vorhanden, so verhalten sich diese nach der empirischen Matthiesenregel additiv:

$$\rho = \rho_0 + a_1 T^2 + a_2 T^5 \quad (4.4)$$

mit den Konstanten a_1 und a_2 . Bei hohen Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) gilt für die Elektron-Phonon-Streuung $\rho_{\text{ep}} \propto T$. Da dies für $T \gg \Theta_D$ der dominierende Beitrag zum Widerstand ist, gilt hier $\rho \propto T$ [1].

Neben der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gehört auch die Magnetfeldabhängigkeit zu den Kerneigenschaften eines Materials. Hierbei ist vor allem die relative Änderung des Widerstandes im Magnetfeld $\rho(H)$ verglichen zu dem im Nullfeld $\rho(0)$ von Interesse. Der magnetoresistive (MR) Effekt ist gegeben als $\text{MR} = \Delta\rho/\rho(0) = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$.

Zunächst sei der transversale MR Effekt betrachtet, das Magnetfeld ist senkrecht zum Strompfad angelegt. Im Zweibandmodell wird angenommen, daß zwei von einander unabhängige Gruppen von Ladungsträgern existieren - mit den jeweiligen Nullfeldleitfähigkeiten $\sigma_{1,2}$, elastischen Streuzeiten $\tau_{\text{el};1,2}$ und spezifischen Massen $m_{1,2}$. Für den MR ergibt sich:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{b_1 H^2}{b_2 + b_3 H^2} \quad (4.5)$$

mit den Konstanten b_1 , b_2 und b_3 . Unter der Annahme gleicher Streuzeiten für beide Ladungsträgerarten, $\tau_{\text{el};1} = \tau_{\text{el};2}$, läßt sich (4.5) schreiben als

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = F\left(\frac{H}{\rho(0)}\right) \quad (4.6)$$

mit der materialabhängigen Funktion F . Gleichung (4.6) wird nach ihrem Entdecker Kohler-Regel genannt [58]. Es zeigt sich, daß der MR Effekt positiv ist. Dieser positive MR tritt bei Metallen immer auf - bei magnetischen Materialien (und Materialien mit magnetischen Verunreinigungen) wird er allerdings von einem wesentlich größeren negativen MR überlagert [58]. Bei einer näheren Betrachtung des konstanten Terms b_1

$$b_1 = \sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{e\tau_{\text{el};1}}{m_1} - \frac{e\tau_{\text{el};2}}{m_2} \right)^2 \frac{1}{\mu_0^2}$$

(mit der Elementarladung e und der magnetischen Feldkonstante μ_0) zeigt sich, daß im Einbandmodell, also bei Vorhandensein von nur einer Ladungsträgerart: $e\tau_{\text{el};1}/m_1 = e\tau_{\text{el};2}/m_2$, der Magnetowiderstand verschwindet.

Bei kleinen magnetischen Feldern, d.h. b_2 ist der dominierende Term im Nenner, gilt $\Delta\rho \propto H^2$. Bei großen magnetischen Feldern, d.h. für $b_2 \ll b_3 H^2$, sättigt $\Delta\rho$. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß im Zweibandmodell kugelförmige Fermiflächen angenommen werden. Bei realen Fermiflächen sind auch offene Bahnen möglich. Für den MR Effekt in Richtung einer offenen Bahn ergibt sich keine Sättigung, es gilt $\Delta\rho \propto H^2$ [58] auch für große Felder.

Auf Grund der angenommenen Kugelsymmetrie ergibt das Zweibandmodell keinen longitudinalen (Strom parallel zum angelegten Magnetfeld) MR Effekt [58]. Für nicht kugelsymmetrische Fermiflächen in kubischen Symmetrien zeigte Jones [74], daß für den longitudinalen MR

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = B_l H^2 \quad (4.7)$$

gilt, mit dem von der Fermi-Fläche abhängigen Faktor B_l .

Im *ferromagnetischen Metall* ergeben sich unterhalb der Curie Temperatur T_C Korrekturterme sowohl zur Temperaturabhängigkeit als auch zur Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes. Bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes sind zwei Korrekturen nötig: zum einen kommt es zu einer Erniedrigung des Widerstandes ρ_{ferro} im Vergleich zum paramagnetischen Widerstand ρ_{para} auf Grund der mit fallender Temperatur zunehmenden Spinordnung:

$$\rho_{\text{ferro}} \approx \rho_{\text{para}} \left[1 - \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

mit der temperaturabhängigen Magnetisierung $M(T)$ [112]. Zum anderen hat auch die Wechselwirkung mit Spinwellen - die Erzeugung respektive Vernichtung von Magnonen - Einfluß auf den Transportprozeß. Die Ein- bzw. Zwei-Magnonenstreuung wird im Detail in den Abschnitten 4.4 und 4.5 diskutiert. Können Spinflip-Prozesse, wie die Magnonenstreuung, vernachlässigt werden, so läßt sich der Widerstand im Zwei-Spinkanal Modell beschreiben. Beide Spinkanäle, mit den jeweiligen spezifischen Widerständen ρ_{\uparrow} und ρ_{\downarrow} , werden als unabhängig betrachtet. Der Gesamtwiderstand ergibt sich zu [18]:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}. \quad (4.9)$$

Bei Berücksichtigung von Spinflip-Streuung, z.B. auf Grund von Magnonen- oder Spin-Bahn-Streuung, muß in Gleichung (4.9) ein zusätzlicher Korrekturterm eingefügt werden, der der Mischung der Spinkanäle Rechnung trägt:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (4.10)$$

mit dem zusätzlichen Widerstand $\rho_{\uparrow\downarrow}$ aus der Spinmischung [18]. Wenn bei tiefen Temperaturen die Mischung der Spinkanäle vernachlässigbar ist und $\rho_{\uparrow\downarrow} \rightarrow 0$, geht Gleichung (4.10) in Gleichung (4.9) über. Bei sehr hohen Temperaturen, wenn die Mischung der Spinkanäle dominiert, $\rho_{\uparrow\downarrow} \gg \rho_{\uparrow}$ oder $\rho_{\uparrow\downarrow} \gg \rho_{\downarrow}$, gilt $\rho \rightarrow (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/4$ [112].

Im ferromagnetischen Material kann durch das Anlegen äußerer Felder die Spinunordnung reduziert werden, was eine Abnahme des Widerstandes zur Folge hat. Dieser negative Beitrag zum MR ist isotrop [59]. Außerdem kommt in Ferromagneten beim Magnetowiderstand zu dem bisher diskutierten *konventionellen*, von H abhängigen Term ein zusätzlicher *spontaner* Term hinzu, der von der Richtung der Magnetisierung M abhängt. Die verallgemeinerte Kohler-Regel ergibt sich für einen Ferromagneten in erster Näherung zu:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \propto f_1 \left(\frac{H}{\rho(0)} \right)^2 + f_2 \left(\frac{M}{\rho(0)} \right)^2 \quad (4.11)$$

mit den konstanten Vorfaktoren f_1 und f_2 [112]. Die Abhängigkeit von der Richtung der Magnetisierung, d.h. der Widerstand parallel zum angelegten magnetischen Feld ρ_{\parallel} ist ungleich dem Widerstand senkrecht zum angelegten Feld ρ_{\perp} , wird als *anisotroper MR* (AMR)

bezeichnet. Der AMR wird zu einem späteren Zeitpunkt in Abschnitt 4.6 ausführlich dargestellt.

Die bisher diskutierten Gleichungen reichen nicht aus, um die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei vielen Materialien zu erklären. Ist z.B. die mittlere freie Weglänge zwischen zwei inelastischen Stößen nicht mehr groß gegenüber der Fermiwellenlänge, so machen sich bei tiefen Temperaturen Quanteninterferenzeffekte bemerkbar (siehe Abschnitt 4.2), ebenso können sich auf Grund von magnetischen Eigenschaften eines Materials - wie schon erwähnt - Korrekturterme zum Widerstandsverhalten ergeben, z.B. durch Ein-Magnonen-Streuung (siehe Abschnitt 4.5). Im Folgenden werden nun die für diese Arbeit hinsichtlich der Auswertung der experimentellen Daten relevanten Effekte diskutiert.

4.2 Quanteninterferenzeffekte

Ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen zwischen zwei inelastischen Stößen nicht mehr groß gegenüber der Fermiwellenlänge, so bricht die quasiklassische Beschreibung des elektrischen Transports (4.3) zusammen. In der Betrachtung müssen nun alle Welleneigenschaften der Elektronen berücksichtigt werden, wodurch sich Quantenkorrekturterme, unter anderem zu den Gleichungen des elektrischen Transports, ergeben. Unordnung im Material ist auf Grund der damit verbundenen hohen Streurrate und kleinen mittleren freien Weglänge eine Ursache für das Auftreten von Quanteninterferenzeffekten (QIE). Ein wichtiger Indikator für das Vorhandensein von QIE ist die Existenz eines Widerstandminimums bei tiefen Temperaturen (z.B. bei einem LaNiO_3 Film von 240 nm Dicke: $T_{\min} \sim 8$ K [63]), da der zusätzliche Widerstandsbeitrag auf Grund von QIE mit fallender Temperatur zunimmt - allerdings kann es auch Ausnahmen geben [94] (dies wird später an Hand von (4.19) genauer diskutiert). Der QIE-Korrekturterm zur elektrischen Leitfähigkeit σ ergibt sich in einem zweidimensionalen System (z.B. dünner Film, dessen Dicke kleiner ist als die Strecke, über die ein Elektron ohne inelastische Streuung diffundiert) zu:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{QIE}}(T) &= \sigma_0 + d_1 \ln T \\ \Rightarrow \rho(T) &= \frac{1}{\sigma_0 + d_1 \ln T} + \rho_{\text{in}}\end{aligned}\quad (4.12)$$

und im dreidimensionalen System zu:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{QIE}}(T) &= \sigma_0 + d_2 T^{p/2} + d_3 \sqrt{T} \\ \Rightarrow \rho(T) &= \frac{1}{\sigma_0 + d_2 T^{p/2} + d_3 \sqrt{T}} + \rho_{\text{in}}\end{aligned}\quad (4.13)$$

mit den konstanten Faktoren d_1 , d_2 , d_3 und σ_0 [94]. Außerdem wurde zum Widerstand - unter Annahme der Gültigkeit der Matthiesenregel - der Term ρ_{in} aus der quasiklassischen Transportgleichung (4.3) hinzugefügt [63]. Der Exponent p ist abhängig vom dominierenden inelastischen Streuprozess, welcher die Phasenkohärenzlänge limitiert.

Bei den QIE unterscheidet man zwischen zwei Prozessen: der *schwachen Lokalisierung*, die auf Selbstinterferenzeffekten der zurückgestreuten Elektronenwelle basiert, und der *Quantenkorrektur zur Elektron-Elektron Wechselwirkung*. Die Ursachen dieser Effekte und ihr jeweiliger Anteil an den Korrekturtermen zum elektrischen Transport in (4.12) und (4.13) - ebenso wie ihre Magnetfeldabhängigkeit - soll im Folgenden detaillierter beschrieben werden.

4.2.1 Schwache Lokalisierung

Bei der schwachen Lokalisierung betrachtet man an Störstellen gestreute, nicht-wechselwirkende Elektronen. Ein Elektron propagiere vom Ort \vec{r} nach \vec{r}' und wird währenddessen elastisch

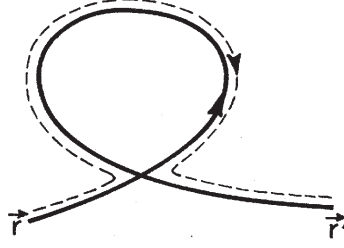


Abbildung 4.1: Sich selbst schneidende Trajektorie der Elektronenpropagation von \vec{r} nach \vec{r}' . Da die Schleife in zwei Richtungen durchlaufen werden kann (angedeutet durch die gestrichelte und die durchgezogene Linie), kommt es zu Interferenzen. [94]

gestreut. Das Elektron kann nun auf unterschiedlichen Pfaden von \vec{r} nach \vec{r}' propagieren, allerdings sind für die QIE nur die sich selbst schneidenden Trajektorien von Bedeutung, da sich nur hier die Interferenzeffekte nicht wegmitteln [1]. Diese Trajektorien können, wie in Abb. 4.1 gezeigt, in zwei Richtungen durchlaufen werden und beiden Pfaden ist eine - sich durch die Umlaufrichtung der Schleife unterscheidende - Wahrscheinlichkeitsamplitude zugeordnet. Die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ der Wellenfunktion eines Elektrons ist hierbei unabhängig von seiner Umlaufrichtung der Schleife - es kommt also zu einer konstruktiven Interferenz der Amplituden der rechts und links umlaufenden Elektronenwelle.

Eine Bedingung für das Auftreten von schwacher Lokalisierung ist eine im Vergleich mit der elastischen Streuzeit τ_e große inelastische Streuzeit τ_{ie} , da inelastische Streuprozesse eine Dephasierung der Wellenfunktion und damit das Zusammenbrechen der Interferenz verursachen. Eine erhöhte inelastischen Streurrate - also eine Verringerung von τ_{ie} - kann z.B. aus der Unordnung eines Systems resultieren.

Die konstruktive Interferenz der rechts und links umlaufenden Elektronenwellen am Kreuzungspunkt der Trajektorie führt zu einer Zunahme der Rückstreuwahrscheinlichkeit nach \vec{r} , was eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes verursacht. Der Korrekturterm der schwachen Lokalisierung zur Leitfähigkeit für ein zwei- resp. dreidimensionales System ergibt sich zu:

$$\Delta\sigma_{2D}(T) \propto \ln T \quad (4.14)$$

$$\Delta\sigma_{3D}(T) \propto T^{p/2}. \quad (4.15)$$

Der Exponent p wird, wie schon bei Gleichung (4.13) angemerkt, durch den dominierenden *inelastischen* Streuprozess bestimmt, der die schwache Lokalisierung begrenzt. Für Elektron-Phonon-Streuung gilt $p = 3$, für Elektron-Elektron-Streuung $p = 3/2$ (dirty limit) resp. $p = 2$ (clean limit) [94]. Elektron-Elektron-Streuung ist der vorherrschende Prozess für $T < 1$ K, bei höheren Temperaturen dominiert die Elektron-Phonon-Streuung [1]. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten gilt $T > 1$ K.

Wird nun ein magnetisches Feld angelegt, so verursacht dieses eine Phasenverschiebung der interferierenden Amplituden um $\Delta\varphi^* = 2\pi\Phi/\Phi_0$, wobei Φ der von der Trajektorie eingeschlossene magnetische Fluß und $\Phi_0 = 2\pi\hbar c/e$ das magnetische Flußquantum ist [1]. Hierbei sei angemerkt, daß $\Delta\varphi^*$ auf Grund der unterschiedlichen Flächen der geschlossenen Trajektorien variiert. Da die Dephasierung auf Grund des magnetischen Feldes zum Zusammenbruch der Interferenz führt, nimmt durch Anlegen eines magnetischen Feldes der Widerstand ab - die schwache Lokalisierung verursacht also bei kleinen Feldern ($\Omega\tau \ll 1$, mit der Frequenz $\Omega = eH/(mc)$ und der Lebensdauer der Amplitudenkohärenz τ) einen negativen Beitrag zum magnetoresistiven Effekt. Es gilt [1]:

$$\sigma_{2D}(H) - \sigma_{2D}(0) \propto \ln H \quad (4.16)$$

$$\sigma_{3D}(H) - \sigma_{3D}(0) \propto \sqrt{H}, \quad (4.17)$$

Der MR Effekt ist im dreidimensionalen System isotrop, wohingegen die Abhängigkeit (4.16) im strikt zweidimensionalen System nur für ein senkrecht zur Ebene orientiertes Feld gilt. In zweidimensionalen dünnen Filmen ist die Abhängigkeit (4.16) auch für ein in der Ebene angelegtes Magnetfeld gültig, falls die Beziehung $d \ll L_H = \sqrt{\hbar c / (2eH)}$ zwischen der magnetischen Länge L_H und der Dicke d des Films erfüllt ist [94].

Bei der Diskussion der schwachen Lokalisierung muß berücksichtigt werden, daß die Spin-Bahn Kopplung und magnetische Störstellen einen signifikanten Einfluß haben. Dies wurde experimentell von Bergmann an dünnen Magnesiumfilmen gezeigt, durch den Vergleich der MR Kurven von ungestörten Mg Filmen [8] mit solchen mit erhöhter Spin-Bahn Kopplung, erzeugt durch das Aufbringen von Submonolagen von Gold [9], und mit Filmen mit magnetischen Störstellen, hervorgerufen durch die Abscheidung von 1/1000 Monolage von Eisen [10]. Die in Abbildung 4.2 gezeigten Daten verdeutlichen den beachtlichen Einfluß dieser Effekte auf den Magnetotransport. Es wird ebenfalls eine gute Übereinstimmung der experimentellen

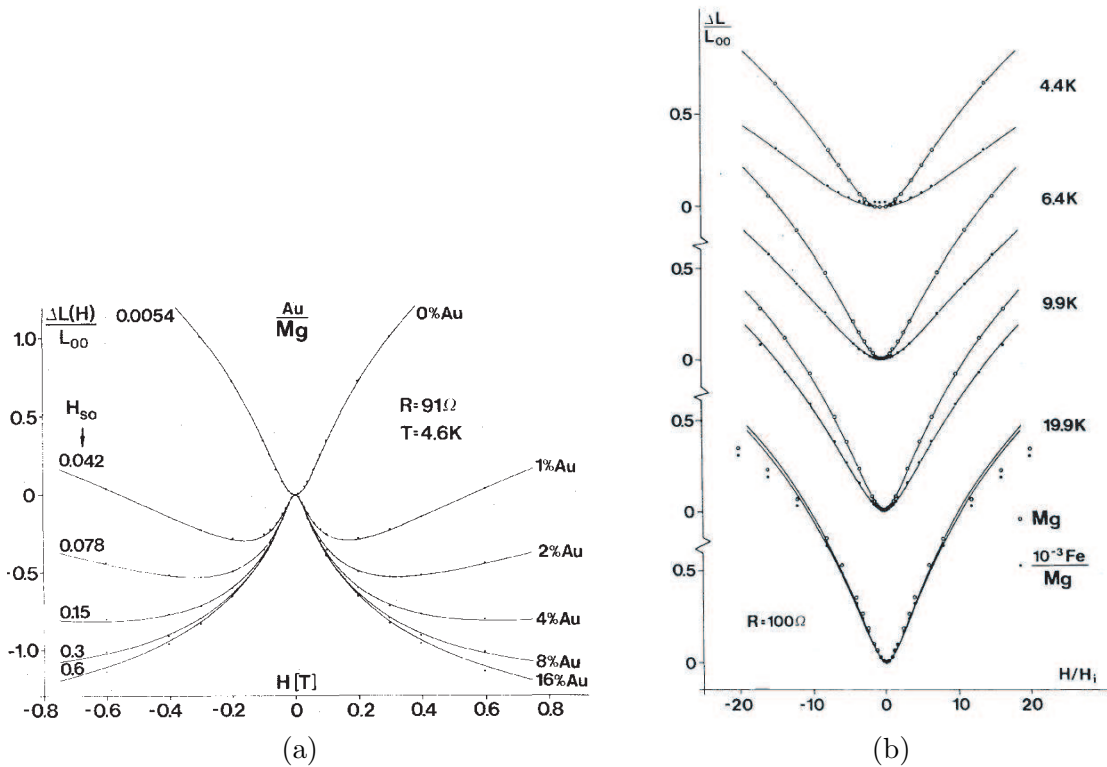


Abbildung 4.2: Veränderung des Magnetowiderstandes im Regime der schwachen Lokalisierung: (a) Einfluß der Spin-Bahn Kopplung auf die schwache Lokalisierung: aufgetragen ist die normierte Leitfähigkeit $\Delta L/L_{00}$ des Mg Films gegenüber dem angelegten Feld H . Rechts ist die Bedeckung des Mg Films mit Au in Prozent der Atomlage angegeben, links das Spin-Bahn-Kopplungsfeld H_{SO} (aus [9]). (b) Einfluß von magnetischen Störstellen auf die schwache Lokalisierung: aufgetragen ist die normierte Leitfähigkeit $\Delta L/L_{00}$ des Mg Films gegenüber dem normalisierten Feld H/H_i , mit dem Normierungsfeld H_i (siehe [10]). Die offenen Kreise sind die Meßwerte des undotierten Films, die geschlossenen Kreise die eines Films mit 1/1000 einer Monolage Fe. Offene und geschlossene Kreise lassen sich in der Veröffentlichung von Bergmann [10] nur schlecht unterscheiden - die MR Kurven des dotierten Films sind, vor allem bei tiefen Temperaturen, deutlich verbreitert.

Ergebnisse mit den Vorhersagen aus dem theoretischen Modell von Hikami et al. [64], erweitert um den Beitrag der Zeemanaufspaltung von Maekawa und Fukuyama [97], demonstriert - das Resultat der theoretischen Berechnungen ist in Abb. 4.2 (a) und (b) als durchgezogene Linien gezeichnet.

Da die Spin-Bahn Kopplung proportional ist zu der vierten Potenz der Kernladungszahl Z , ist dieser Effekt vor allem bei Materialien mit hohem Z zu berücksichtigen. Wie in Abb. 4.2(a) deutlich zu sehen, kann die Spin-Bahn Wechselwirkung das Verhalten des elektrischen Widerstandes im magnetischen Feld grundlegend ändern: anstatt eines negativen Beitrags zum MR, wie bei der ungestörten schwachen Lokalisierung, ergibt sich hier ein *positiver* Beitrag zum MR. Dieser Effekt wird auch als *schwache Antilokalisierung* bezeichnet. Dugaev et al. berechneten kürzlich [31] den Einfluß von Ferromagnetismus auf den Korrekturterm zur Leitfähigkeit auf Grund von schwacher Lokalisierung unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung. Sie zeigten, daß in ferromagnetischen Materialien die schwache Antilokalisierung vollständig unterdrückt wird und somit als Ursprung für einen positiven Beitrag zum MR ausgeschlossen werden könne. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ferromagnetisch sind, sei für eine weitere Diskussion der schwachen Antilokalisierung und ihrer Relevanz für nicht-ferromagnetische Materialien auf die Literatur (z.B. [64, 94, 97]) verwiesen. Das Auftreten von schwacher Lokalisierung in Ferromagneten schließen Dugaev et al. [31] nicht so restriktiv aus wie das der schwachen Antilokalisierung. Durch das Auftreten der internen magnetischen Felder seien die Korrekturen zum Widerstand auf Grund von schwacher Lokalisierung zwar reduziert, aber nicht unbedingt in allen Fällen vollständig unterdrückt. So könne schwache Lokalisierung in dicken, gestörten (oder amorphen) ferromagnetischen Filmen unter Umständen auftreten (siehe [31]).

4.2.2 Quantenkorrektur zur Elektron-Elektron Wechselwirkung

Die bisherige Betrachtung der QIE bezog sich auf ein Elektron im periodischen Feld, wobei dieses Feld durch die Gitterionen und die anderen Elektronen erzeugt wurde. Allerdings müssen auch die Quantenkorrekturen zur Elektron-Elektron Wechselwirkung berücksichtigt werden. Die Bedingung für das Auftreten dieses Effekts ist $k_B T \ll \hbar/\tau_e$. Im zweidimensionalen System ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Korrekturterms zur Leitfähigkeit die gleiche Proportionalität wie bei der schwachen Lokalisierung (4.14), dies gilt aber nicht im dreidimensionalen System [1]

$$\Delta\sigma_{2D}(T) \propto \ln T \quad (4.18)$$

$$\Delta\sigma_{3D}(T) \propto d_3 \sqrt{T}. \quad (4.19)$$

Bei dreidimensionalen Systemen ist zu beobachten, daß das Vorzeichen des Faktors d_3 umstritten ist. Nach Abrikosov [1] ist d_3 positiv, d.h. analog zum Ergebnis (4.15) bei der schwachen Lokalisierung nimmt der Widerstand mit fallender Temperatur zu. Im Gegensatz dazu ist nach Lee und Ramakrishnan [93, 94] das Vorzeichen von d_3 abhängig von der Stärke des Austausches und von dem Hartree-Term, welcher seinerseits von der Abschirmlänge abhängt. d_3 könne also sowohl positiv als auch negativ sein [94].

Durch das Anlegen eines magnetischen Feldes kommt es zur Spinaufspaltung in Majoritäts- und Minoritätsspinbänder. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen der gleichen Spinrichtung ist nicht von der Spinaufspaltung betroffen - daher läßt sich der Korrekturterm zur Leitfähigkeit in zwei Terme aufteilen:

$$\Delta\sigma(H, T) = \Delta\sigma'(T) + \Delta\sigma''(H, T). \quad (4.20)$$

$\Delta\sigma'(T)$ beschreibt den feldunabhängigen Korrekturterm auf Grund der Wechselwirkung von Elektronen gleichen Spins, $\Delta\sigma''(H, T)$ den Anteil der durch die feldabhängige Spinaufspaltung

modifizierten Wechselwirkung zwischen Elektronen ungleichen Spins. Für die Grenzfälle bei sehr großen resp. sehr kleinen Feldern, $h \gg 1$ resp. $h \ll 1$, mit

$$h = \frac{g\mu_B H}{k_B T},$$

ergibt sich die Magnetfeldabhängigkeit von $\Delta\sigma''$ zu [93]:

$$\Delta\sigma''_{2D}(H, T) - \Delta\sigma''_{2D}(0, T) \propto - \begin{cases} \ln h & h \gg 1 \\ h^2 & h \ll 1 \end{cases} \quad (4.21)$$

für ein zweidimensionales System. Für ein dreidimensionales System gilt:

$$\Delta\sigma''_{3D}(H) - \Delta\sigma''_{3D}(0) \propto - \begin{cases} \sqrt{h} & h \gg 1 \\ h^2 & h \ll 1. \end{cases} \quad (4.22)$$

Der Beitrag der Quantenkorrektur zur Elektron-Elektron Wechselwirkung verursacht also einen positiven MR Effekt. Um die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\sigma''_{3D}(H, T) - \Delta\sigma''_{3D}(0, T)$ korrekt zu beschreiben, muß für beide Grenzfälle die rechte Seite von (4.22) mit dem Faktor \sqrt{T} multipliziert werden. Im Fall großer Felder, $h \gg 1$, ist im dreidimensionalen System der feldabhängige Korrekturterm zur Leitfähigkeit temperaturunabhängig [93].

Diese Beschreibung des MR Effektes berücksichtigt allerdings weder die Spin-Bahn Streuung (Streuzeit τ_{SO}) noch Spinflip-Prozesse (Streuzeit τ_{SF}). Die Spinstreuung führt zu einer Mischung der Spinkanäle, es gilt daher als Randbedingung für den durch Spinaufspaltung verursachten MR, daß $g\mu_B H \tau_{SO} \gg 1$. In Materialien mit hohem Z, wie z.B. Pt, kann τ_{SO} einen signifikanten Einfluß haben [94]. Unter der Voraussetzung, daß thermische Effekte nicht relevant seien, d.h. $k_B T < \hbar\tau_{SO}^{-1}$ und $k_B T < g\mu_B H$, zeigten Millis und Lee [104], daß auch unter Berücksichtigung von Spin-Bahn Steuerung ein zu (4.21) und (4.22) äquivalentes Verhalten des MR Effektes zu erwarten ist, mit den Modifikationen:

$$h \longrightarrow h^* = g\mu_B H \tau_{SO} \quad (4.23)$$

$$h \ll 1 \longrightarrow h^* < \begin{cases} (1 + F/2)^{-1} & F > 0 \\ 1 & F < 0. \end{cases} \quad (4.24)$$

Hierbei ist F ein dimensionsloser Parameter, der von der Stärke der Elektron-Elektron Wechselwirkung abhängt. Ein großer (kleiner) Wert für F ist korreliert mit starken (schwachen) Spinaufspaltungseffekten. Für *fast ferromagnetische* Materialien wie Pd und Pt gilt $F \gg 1$ [104].

4.3 Kondo-Effekt

Im Gegensatz zu den QIE (Abschnitt 4.2) betrachtet man beim Kondo-Effekt wenige lokale Störstellen (10 ppm bis zu 10% [59]) mit magnetischem Moment in einem nicht-magnetischen Metall. Auf Grund dieses magnetischen Momentes wird ein zum undotierten Metall verändertes Temperaturverhalten des Widerstandes bei tiefen Temperaturen beobachtet. Unterhalb der Temperatur T_{\min} steigt der elektrische Widerstand mit fallender Temperatur an, was als *Kondo-Effekt* bezeichnet wird. Der Kondo-Effekt verursacht also eine qualitativ ähnliche Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei tiefen Temperaturen wie die QIE, sodaß das Auftreten eines Widerstandsminimums in einigen Materialien zunächst nicht eindeutig zugeordnet werden konnte [94]. Kondo beschrieb die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes durch:

$$\rho = k\rho_0 + a_2 T^5 - ka_3 \log T \quad (4.25)$$

mit dem von der Konzentration der magnetischen Fremdatome abhängigen, dimensionslosen Parameter k und den Konstanten ρ_0 , a_2 und a_3 [86], wobei hier angenommen wurde, daß der dominierende 'konventionelle' Streuterm bei tiefen Temperaturen die Elektron-Phonon-Streuung ist. Die Ursache des Kondo-Effektes beruht auf der Austauschwechselwirkung zwischen dem lokalen magnetischen Moment der Fremdionen und dem Spin der Leitungselektronen. Das lokale Moment wird durch eine Wolke von Ladungsträgern entgegengesetzter Spinpolarisation abgeschirmt, was zu einer Erhöhung des Streuquerschnittes führt und den Kondo-Beitrag zum Widerstand $\rho_K \propto -\log T$ liefert (für eine detailliertere Betrachtung siehe [15, 86, 59]). Die Lage des Widerstandminimums ist robust gegenüber einer Variation von k , es ergibt sich $T_{\min} \sim 20\text{K}$ [86].

4.4 Zwei-Magnonen-Streuung

Der Prozeß der Zwei-Magnonen-Streuung wurde von Kubo und Ohata [89] als dominanter Streuprozess für ferromagnetische Halbmetalle bei tiefen Temperaturen vorgeschlagen, da wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, der Ein-Magnonen-Prozeß vor der Entdeckung der Furukawa Streuung für diese Materialgruppe als verboten galt. Ausgehend von der vollständigen Spinpolarisation am absoluten Nullpunkt der Temperatur wurde mittels Spinwellenapproximation die folgende Proportionalität für den Beitrag der Zwei-Magnonen-Streuung zum Widerstand ρ bei tiefen Temperaturen nahe $T = 0$ gefunden:

$$\rho \propto T^{9/2}. \quad (4.26)$$

4.5 Ein-Magnonen-Streuung

Für die nicht halbmetallischen, *konventionellen* Ferromagneten, wird unterhalb der Curie-Temperatur T_C bei der Elektron-Magnon Streuung eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur der Form

$$\rho \propto T^2 \quad (4.27)$$

erwartet [101]. In verdünnten ferromagnetischen Legierungen ergibt sich ein modifizierter, unter anderem von der Konzentration k der Verunreinigungen abhängiger, Temperaturverlauf des Widerstandes [105]:

$$\rho \propto kT^{3/2}. \quad (4.28)$$

Da die Ein-Magnonen-Streuung ein Spin-Flip Prozess ist, wurde vorhergesagt [89], daß dieser bei ferromagnetischen Halbmetallen verboten sei, da bei einer vollständigen Spinpolarisierung keine freien Zustände anderer Spinrichtung (Minoritätsspins) für den Spin-Flip Prozess zur Verfügung ständen.

Wird jedoch der Einfluß von Spinfluktuationen bei endlichen Temperaturen berücksichtigt, führt dies zu einer Modifikation der elektronischen Bandstruktur und bedingt die Entstehung eines thermisch aktivierten Minoritätsspinbandes [46]. Die modifizierte, in Abb. 4.3 schematisch dargestellte Bandstruktur ermöglicht in halbmetallischen Ferromagneten den Ein-Magnonen-Streuprozess (*unkonventionelle Ein-Magnonen-Streuung*, auch *Furukawa Streuung*) und die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ergibt sich zu [46]

$$\rho \propto T^3. \quad (4.29)$$

Im Regime tiefer Temperaturen $T \lesssim T^* \ll T_C$, unterhalb der Übergangstemperatur T^* , beschrieb Furukawa [46] die unkonventionelle Ein-Magnonen-Streuung als dominierenden Streuprozess bei ferromagnetischen Halbmetallen. Die Abhängigkeit ρ von T unterhalb von T^* gelte

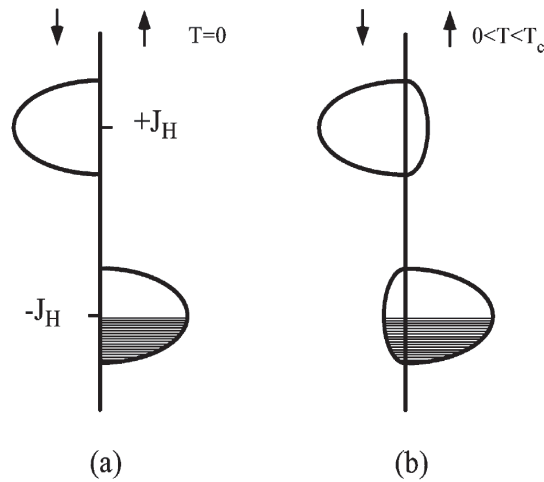


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Zustandsdichte eines ferromagnetischen Halbmetalls mit der Hundischen Aufspaltung J_H . (a) für $T = 0$. (b) für $0 < T < T_c$ mit thermisch aktiviertem Minoritätsspinband [46].

als Unterscheidungskriterium zwischen konventionellen und halbmetallischen Ferromagneten, da nur im halbmetallischen Fall eine T^3 -Abhängigkeit aufträte. Für das als Halbmetall vorhergesagte Material (La,Sr)MnO₃ wurde an Hand von experimentellen Daten die T^3 -Abhängigkeit des Widerstandes unterhalb von $T_{exp}^* = 30\text{K}$ gezeigt, wobei die experimentell bestimmte Übergangstemperatur T_{exp}^* mit dem theoretisch abgeschätzten Wert $T_{th}^* \approx 50\text{K}$ konsistent ist [46].

4.6 Anisotroper MR und der Einfluß von Domänen

Wie schon in Abschnitt 4.1 angesprochen, ist der elektrische Widerstand von der Richtung der Magnetisierung abhängig, was als anisotroper Magnetowiderstand (AMR) bezeichnet wird. Der AMR wird durch die Spin-Bahn Wechselwirkung, welche Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Kanäle mischt, hervorgerufen. Für einen starken Ferromagneten gilt, daß ohne Spin-Bahn Wechselwirkung keine s - d Streuung im Majoritätsspinband möglich ist. Mit Spin-Bahn Wechselwirkung können s^\uparrow in d^\downarrow Zustände streuen und somit zu einem Anstieg des elektrischen Widerstandes führen, ebenso ist die Streuung d^\uparrow in s^\downarrow möglich. Eine Voraussetzung für die Streuung $s^\uparrow \rightarrow d^\downarrow$ ist, daß der Impuls des s -Elektrons in der Ebene klassischer Orbitale der unbesetzten d Zustände liegt. Die s - d Streuung ist bei einer parallelen Ausrichtung der Stromdichte \vec{J} zur Magnetisierung \vec{M} ($\vec{J} \parallel \vec{M}$) wahrscheinlicher als bei $\vec{J} \perp \vec{M}$, da bei $\vec{J} \parallel \vec{M}$ mehr unbesetzte $3d$ Zustände zum Impuls des s -Elektrons passen. Dies wird in Abbildung 4.4 verdeutlicht. Für eine ausführlichere Diskussion des AMR siehe [58, 112].

Im dreidimensionalen System gilt für den Widerstand¹, der vom Winkel Θ zwischen \vec{M} und \vec{J} abhängt,

$$\rho_{\text{AMR}} = \rho_{\text{MW}} + \Delta\rho \left(\cos^2 \Theta - \frac{1}{3} \right) \quad (4.30)$$

mit $\Delta\rho = \rho_{\parallel} - \rho_{\perp}$, den Widerständen ρ_{\parallel} ($\vec{J} \parallel \vec{H}$) und ρ_{\perp} ($\vec{J} \perp \vec{H}$), und dem mittleren spezifischen Widerstand $\rho_{\text{MW}} = (\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp})/3$ [112]. Bemerkenswert hierbei ist, daß, auf Grund der Domänenstruktur der Probe, der Widerstand im Nullfeld $\rho(0)$ unterschiedliche

¹Hierbei wird der Einfachheit halber das System bei magnetischen Feldern oberhalb des Koerzitivfeldes des Materials betrachtet, es gilt also $\vec{H} \parallel \vec{M}$

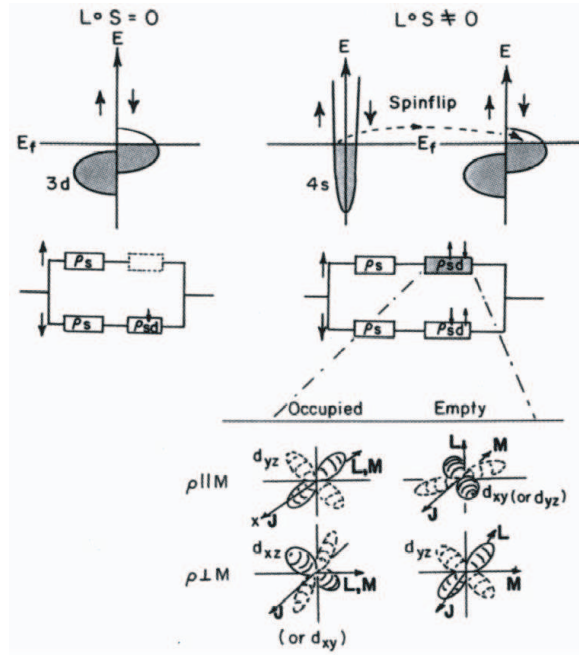


Abbildung 4.4: In der oberen Zeile sind die $3d$ Zustandsdichten und darunter liegend die jeweiligen Ersatzschaltbilder eines starken Ferromagneten skizziert. Links: ohne Spin-Bahn Streuung; Rechts: mit Spin-Bahn Streuung. Die unterste Zeile zeigt einige ungestörte $3d$ Orbitale. Sei $\vec{J} \parallel \hat{x}$. Für $\vec{M} \parallel \vec{J}$ haben die freien $3d$ Zustände klassische ($k_x^2 + k_y^2$) Orbitale und sind daher kompatibel mit dem Impuls des Leitungselektrons k_x . Für $\vec{J} \perp \vec{M}$ ist die Wahrscheinlichkeit der s - d Streuung auf Grund der Inkompatibilität der freien $3d$ Zustände mit k_x reduziert [112].

Werte annehmen kann und deshalb nicht zwangsläufig gleich ρ_{MW} ist.

Sobald die Magnetisierung parallel zum angelegten Feld ausgerichtet ist, sättigt der AMR-Effekt. Die Größe des AMR ist definiert als die Differenz zwischen dem Sättigungswert von ρ_{AMR} und dem mittleren spezifischen Widerstand ρ_{MW} :

$$\text{AMR} = \frac{\rho_{AMR} - \rho_{MW}}{\rho_{MW}} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{MW}} \left(\cos^2 \Theta - \frac{1}{3} \right) \quad (4.31)$$

Für eine Probe mit im Nullfeld zufällig orientierten Domänen ergibt sich für den longitudinalen ($\vec{H} \parallel \vec{J}$) resp. transversalen ($\vec{H} \perp \vec{J}$) AMR

$$\text{AMR} = n \frac{\rho_{||} - \rho_{\perp}}{\rho_{||} + 2\rho_{\perp}} \quad \text{mit} \begin{cases} n = +2 & \text{für } \vec{H} \parallel \vec{J} \\ n = -1 & \text{für } \vec{H} \perp \vec{J} \end{cases} \quad (4.32)$$

Im Vergleich dazu gilt

$$\text{AMR} = n \frac{\rho_{||} - \rho_{\perp}}{\rho_{||} + \rho_{\perp}} \quad \text{mit} \begin{cases} n = +1 & \text{für } \vec{H} \parallel \vec{J} \\ n = -1 & \text{für } \vec{H} \perp \vec{J} \end{cases} \quad (4.33)$$

für ferromagnetische dünne Filme, bei denen die Magnetisierung in der Filmebene liegt [58].

Betrachtet man nun Proben, deren Magnetisierung eine Vorzugsrichtung - eine *leichte Achse* - aufweist, so ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes stark von der Orientierung des angelegten Magnetfeldes zur leichten Achse der Magnetisierung abhängig. Ist das äußere Magnetfeld parallel zur leichten Achse der Magnetisierung, so wird der gemessene Widerstand durch den AMR nicht beeinflusst. Für eine Orientierung des äußeren Magnetfeldes

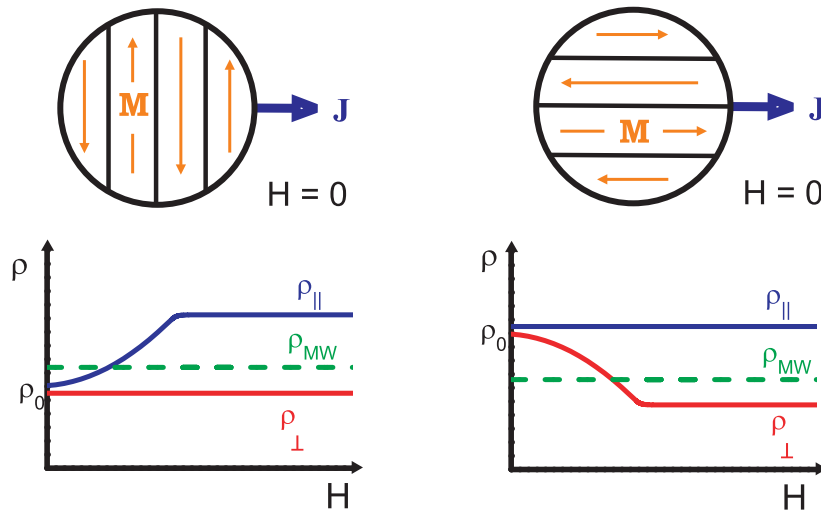


Abbildung 4.5: Beitrag des AMR zur Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes bei Proben mit bevorzugter Magnetisierungsrichtung. Der Widerstand ist von der Orientierung des angelegten Magnetfeldes, sowohl bezüglich der leichten Achse der Magnetisierung als auch bezüglich des Strompfades, abhängig. Die obere Zeile zeigt schematisch die Domänenstruktur der Probe im Nullfeld, links für $\vec{M} \perp \vec{J}$, rechts für $\vec{M} \parallel \vec{J}$. Die untere Zeile zeigt den zugehörigen Beitrag des AMR zum Widerstand für $\vec{J} \parallel \vec{H}$ (ρ_{\parallel}) und für $\vec{J} \perp \vec{H}$ (ρ_{\perp}). Nach [112].

senkrecht zur Vorzugsrichtung der Magnetisierung erwartet man hingegen eine quadratische Abhängigkeit des Widerstandes vom angelegten Feld [112], wie in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

Für Felder oberhalb des Sättigungsfeldes des AMR beobachtet man den in Abschnitt 4.1 beschriebenen positiven MR, der aber durch den negativen MR auf Grund von Spinordnung überdeckt sein kann [58].

Klein et al. [84] zeigten, daß Domänenwände bei kleinen Feldern und tiefen Temperaturen einen entscheidenden Einfluß auf den MR Effekt haben können. Ferromagnetische SrRuO_3 Proben mit streifenförmigen Domänenwänden senkrecht zur [001] Richtung wurden im Nullfeld auf 5K abgekühlt. Bei der anschließenden Magnetotransportmessung mit dem Strom parallel (senkrecht) zu [001] zeigte sich bei kleinen Feldern, $\mu_0 H \lesssim 2$ T, ein negativer (positiver) MR Effekt. Der negative MR für Ströme, die über die Domänenwände fließen, erklärt sich durch das Verdrängen dieser Domänenwände - und der damit abnehmenden Spinstreuung - mit zunehmendem Feld. Für Ströme, die parallel zu den Domänenwänden fließen, zeigt sich ein positiver MR, der auf AMR Effekten beruhen könnte [84]. Der Domänenwand-Effekt wird allerdings nur bei Proben beobachtet, die im Nullfeld auf 5K abgekühlt wurden. Durch das Zyklen der Proben im Magnetfeld wird die Anzahl der Domänen im Material soweit reduziert, daß dieser Effekt nicht mehr relevant ist.

4.7 Metall-Isolator-Übergang

Die Veränderung von Materialparametern der untersuchten Substanz - wie z.B. dem Verhältnis der Kristallachsen c/a , dem Mischungsverhältnis in einer Legierung, oder dem Grad der Ordnung - kann einen Übergang vom metallischen zum isolierenden Verhalten induzieren. Zur Beschreibung der physikalischen Mechanismen, auf denen der Metall-Isolator (MI) Übergang

beruht, gibt es unterschiedliche theoretische Modelle. Zunächst wird im Folgenden die *Perkolationstheorie* vorgestellt, gefolgt von den Modellen des *Metall-Isolator-Überganges auf Grund überlappender Bänder*, des *Mott-Hubbard-Überganges* und der *Anderson-Lokalisierung*. Der Transport in Metallen wurde bereits in den Abschnitten 4.1 bis 4.6 diskutiert. Auf der isolierenden Seite des MI-Überganges stehen zwei Transportmechanismen zur Verfügung: der *thermisch aktivierte Transport* und der *Hüpftransport*. Auf diese soll in den folgenden Abschnitten 4.8 und 4.9 eingegangen werden, ebenso auf den Beitrag zur Leitfähigkeit durch Polaronen (4.10).

4.7.1 Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie eignet sich - unter anderem - zur Beschreibung von Legierungen aus zwei unterschiedlich gut leitenden Materialien, wie Metall-Isolator oder Normalleiter-Supraleiter. Hier sei der Fall Metall-Isolator betrachtet, bei dem das Metall in eine isolierende Matrix eingebettet ist. Hüpf- oder Tunnelprozesse sind nicht erlaubt.

Zunächst gehe man von einem quadratischen Gitter aus, welches so groß ist, daß sich der Einfluß der Ränder vernachlässigen läßt. Dies ist in Abb. 4.6(a) schematisch für ein Gitter mit $N = 25$ Gitterplätzen dargestellt. Vom Metall besetzte Gitterpunkte in der isolierenden Matrix sind orange gekennzeichnet. Eine Gruppe von metallischen nächsten Nachbarn bilden einen Cluster.

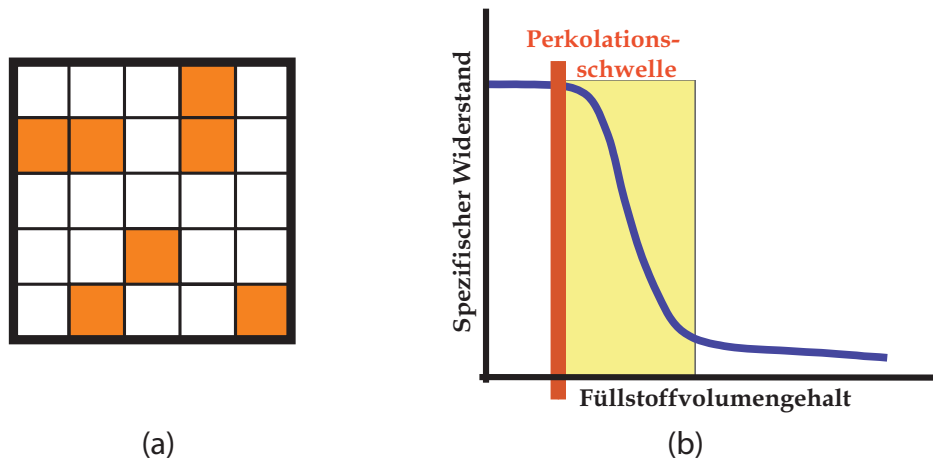


Abbildung 4.6: (a) Perkolation und ihre Cluster. Die orangenen Quadrate symbolisieren die leitfähigen Bereiche des Gitters, Gruppen von leitfähigen nächsten Nachbarn bilden Cluster (nach [151]). (b) Schematische Darstellung des Widerstandsverhaltens für ein System aus einer isolierenden Matrix und einem leitfähigen Füllstoff (nach [2]).

Die Wahrscheinlichkeit p , daß ein Gitterplatz (Knoten) metallische Eigenschaften hat, ist unabhängig von den Eigenschaften der anderen Knoten; für die Gesamtzahl P besetzter Gitterplätze gilt $P = Np$. Erreicht p die kritische Größe, die *Perkolationsschwelle* p_c , so bildet sich ein *perkolierender Cluster* aus, der die Kanten des quadratischen Gitters über einen leitenden Pfad miteinander verbindet. An der Perkolationsschwelle ändern sich also die Eigenschaften des Systems.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle angemerkt, daß nicht nur Knoten- (engl. *site percolation*) sondern auch Kantenperkolation (engl. *bond percolation*) existiert; wobei hier p die Wahrscheinlichkeit für die Existenz der Verbindung zwischen zwei Gitterplätzen ist [151]. In Tabelle 4.1 sind Werte für p_c für diverse Gittertypen sowohl bei Knoten- als auch bei Kantenperkolation zusammengefaßt.

Die Veränderung des Widerstandsverhaltens einer typischen Probe in Abhängigkeit von dem

Tabelle 4.1: Perkolationsschwellen p_c für einige Gittertypen: Diamant (HCP), einfach kubisch (SC), kubisch raumzentriert (BCC) und kubisch flächenzentriert (FCC). Siehe [151] für Details.

| | HCP | SC | BCC | FCC |
|---------------|-------|--------|--------|-------|
| Knoten: p_c | 0,43 | 0,3116 | 0,246 | 0,198 |
| Kanten: p_c | 0,388 | 0,2488 | 0,1803 | 0,119 |

Mischungsverhältnis Isolator/Metall ist in Abb. 4.6(b) schematisch dargestellt. Sie zeigt den spezifischen Widerstand eines Systems, bestehend aus einer isolierenden Matrix und einem metallischen Füllstoff, in Abhängigkeit vom Füllstoffvolumengehalt ϕ . Bei niedrigem Füllstoffgehalt bestimmt zunächst der Widerstand der Matrix den spezifischen Widerstand des Systems. Erst wenn der Füllstoffvolumengehalt ϕ die Perkolationsschwelle erreicht: $\phi_c = p_c^{Knoten} \nu$, mit dem Füllfaktor ν , bilden sich leitfähige Pfade aus. Der spezifische Widerstand fällt innerhalb eines eng begrenzten Bereichs ($\Delta\phi \sim 0,12$; gelbe Zone) um mehrere Größenordnungen [2]. Hierbei ist bemerkenswert, daß für $p_c < p < 1$ die Anzahl der besetzten Gitterplätze $P(p)$ eine andere Abhängigkeit von p zeigt als die Leitfähigkeit $\sigma(p)$. Dies beruht darauf, daß ein Strompfad, welcher z.B. von der rechten zur linken Seite eines Quadratgitters verläuft, nur über die Knoten von durchgehenden Verbindungslinien (das *Rückgrat*) den Strom leiten kann. Metallische Knoten, die nicht diesen Verbindungslinien angehören (*Sackgassen*, nicht zusammenhängende Einzelcluster), tragen dabei nicht zum Stromtransport bei. Daher ist die Gesamtanzahl der metallischen Knoten P größer als die der den Strom führenden Knoten [151].

In der Nähe der Perkolationsschwelle, für $p > p_c$, gilt für die Leitfähigkeit

$$\sigma(p) \propto (p - p_c)^t \quad (4.34)$$

mit $t = 1,5 \pm 0,2$ für Knoten- und $t = 1,6 \pm 0,1$ für Kantenperkolation [80]. Für perkolierende Systeme wird berichtet, daß bei tiefen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Art $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ auftreten kann - leicht verwechselbar mit dem Hüpftransport (siehe Abschnitt 4.9). Für das Auftreten dieser Temperaturabhängigkeit müsse allerdings die Annahme zutreffen, daß alle Ladungsträger das gleiche Medium sehen; und außerdem müssten die Randbereiche der Bänder breit genug ($\gg k_B T$) sein [80]. Für den Hall Effekt gilt, daß der Hall-Koeffizient R_H nahe der Perkolationsschwelle erhöht ist und $R_H^{-1} \propto P(p)$. Hierbei wurden quasi-eindimensionale Leitungschanäle angenommen [80]. Für weitere detaillierte Diskussionen der Perkolationstheorie siehe [2, 80, 146, 151].

4.7.2 Metall-Isolator-Übergang auf Grund überlappender Bänder

Der Ausgangspunkt für dieses Modell ist ein isolierendes Material, bei dem das gefüllte Valenzband durch die Energielücke ΔE vom leeren Leitungsband getrennt ist. Dies ist schematisch in Abb. 4.7(a) für ein Material mit indirekter Bandlücke dargestellt. Durch äußeren Einfluß, wie z.B. die Änderung des spezifischen Volumens mittels Druck oder die Veränderung des Mischungsverhältnisses einer Legierung, kann erreicht werden, daß die Bandlücke schrumpft - bis hin zum Überlapp der Bänder. Damit geht das Material in einen metallischen Zustand über, in dem sich Elektronen im Leitungs- und Löcher im Valenzband befinden (Abb. 4.7(b)) [108].

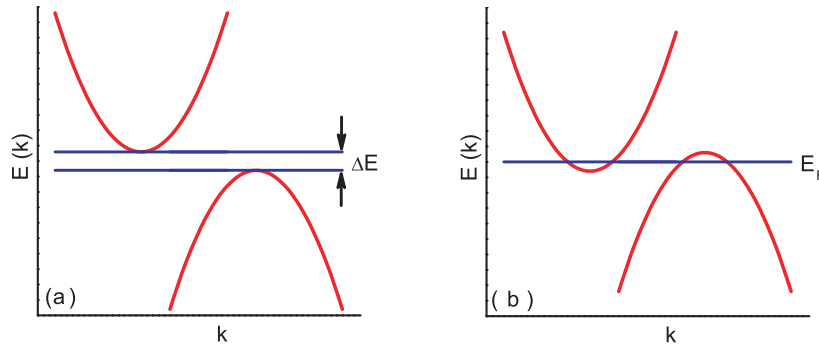


Abbildung 4.7: Metall-Isolator-Übergang auf Grund überlappender Bänder, hier schematisch an Hand eines Nichtmetalls mit indirekter Bandlücke gezeigt. (a) Isolierender Zustand, (b) metallischer Zustand. Beschreibung siehe Text. Nach [108].

4.7.3 Mott-Hubbard-Übergang

Der Mott-Hubbard-Übergang beruht - im Gegensatz zur Anderson-Lokalisierung - auf der Elektron-Elektron Wechselwirkung. Man betrachte ein Material mit regelmäßig angeordneten Störstellen, die ein Störstellenuntergitter bilden. Die Störstellengitterperiode b_0 ist hierbei viel größer als die des Wirtsgitters. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß es keine Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Bänder des Wirtsgitters gibt und daß das Störstellenband parabolisch und isotrop ist [146]. Das Störstellenband ist nicht mehr als zur Hälfte gefüllt - da jede Störstelle ein Elektron (oder Loch) zum Band beiträgt. Die Wechselwirkungsenergie von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin am gleichen Ort wird mit U bezeichnet, die Breite des Störstellenbandes mit V_b . Für ein gutes Metall gilt $U \ll V_b$, d.h. die Wellenfunktion wird nur geringfügig von der Elektron-Elektron Wechselwirkung beeinflusst. Im entgegengesetzten Grenzfall $U \gg V_b$, also für $b_0 \rightarrow \infty$, existieren nur zwei Energieniveaus, die Elektronenenergie ist entweder E_0 oder $E_0 + U$ (siehe Abb. 4.8). Für ein endliches b_0 weiten sich diese beiden Zustände in Bänder, das untere (blau eingezeichnet) und das obere (rot eingezeichnet) Hubbardband. Mit abnehmendem b_0 wird die Energielücke zwischen dem unteren und dem oberen Hubbardband schmaler und verschwindet an dem mit A bezeichneten Punkt. Links von A ist das Material ein Isolator, rechts von A hat es metallische Eigenschaften [146] (siehe auch [108]).

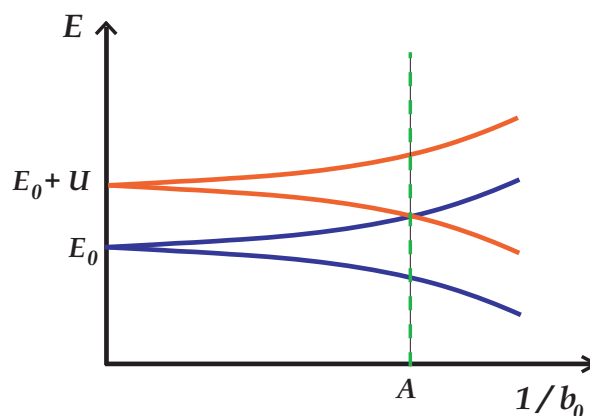


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Bänder von der Periode des Störstellenuntergitters b_0 beim Mott-Hubbard-Übergang. Links von A : Isolator, rechts von A : Metall. Nach [146].

In Abschnitt 2.3.1 wurde das Superaustauschmodell für Oxide wie LaMnO_3 im isolierenden Grenzfall des Mott-Hubbard-Überganges betrachtet, d.h. $U/t \gg 1$ mit der Hüpfamplitude t ($t \propto V_b$). Die Diskussion soll an dieser Stelle wieder aufgegriffen werden, um den Unterschied zwischen den beiden isolierenden Zuständen in diesem Regime, dem *Mott-Hubbard-* und dem *Ladungstransfer-Isolator* aufzuzeigen.

Der virtuelle Hüpfprozeß zwischen zwei Mn Ionen findet über das dazwischenliegende O Ion statt. Entscheidend für diesen Hüpfprozeß zwischen den Mn 3d-Orbitalen über die O 2p Orbitale ist hierbei die Größe der *Ladungstransfer-Energie* Δ_{CT} , welche den energetischen Abstand zwischen den beteiligten Orbitalen beschreibt. Es gilt $\Delta_{CT} = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ (siehe auch Abbildung 4.9(a)) mit den Energien der 3d respektive 2p Zustände $\varepsilon_d, \varepsilon_p$.

- Für $\Delta_{CT} \gg U$ wird das System als *Mott-Hubbard-Isolator* bezeichnet. Die O 2p Orbitale liegen energetisch sehr tief und dadurch ist der am niedrigsten liegende Ladungsanregungszustand der Transfer eines 3d Elektrons zum benachbarten Übergangsmetallion. Da $U \gg t$ ergibt sich der isolierende Grundzustand.
- Für $\Delta_{CT} \ll U$ und $\Delta_{CT} \gg t$ liegt ein *Ladungstransfer-Isolator* vor. Da $\Delta_{CT} < U$ ist der niedrigste Ladungsanregungszustand der Transfer eines Elektrons vom Sauerstoff zum 3d Niveau des benachbarten Übergangsmetalloxids.

Aus der Betrachtung der beiden Fälle ergibt sich das Zaanen-Sawatzky-Allen-Phasendiagramm [173], welches in Abbildung 4.9(b) gezeigt ist. Für eine detailliertere Diskussion der beiden Zustände sei an dieser Stelle auf die Literatur [59, 113, 173] verwiesen.

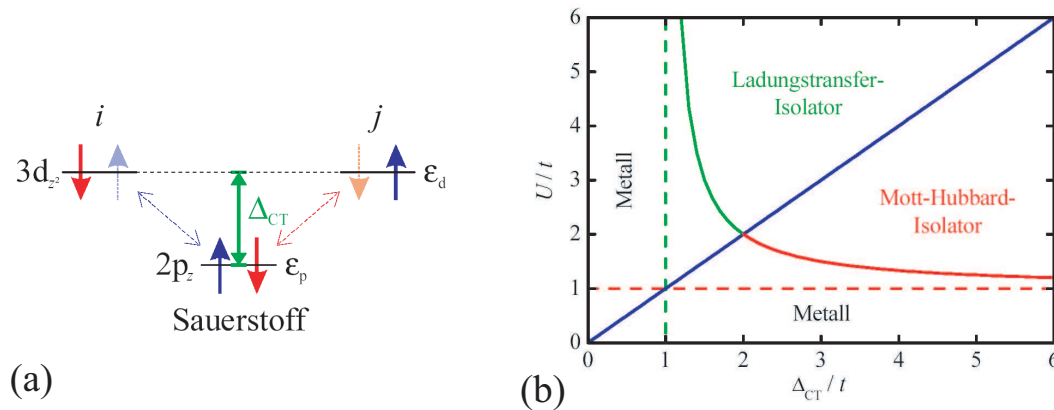


Abbildung 4.9: (a) Virtuelle Hüpfprozesse von Sauerstoff 2p Elektronen zu benachbarten Übergangsmetallionen i, j im Rahmen des Superaustauschmodells. Der virtuelle Zwischenzustand ist durch gestrichelte Pfeile gezeichnet. Δ_{CT} ist die Ladungstransfer-Energie. (b) Zaanen-Sawatzky-Allen-Phasendiagramm.[113]

4.7.4 Anderson-Lokalisierung

Die Anderson-Lokalisierung (auch *Anderson-Übergang*) beschreibt das Verhalten von stark ungeordneten Systemen und wurde erstmals von Anderson [4] vorgeschlagen. Auf Grund der Unordnung des Materials ist die Potentiallandschaft verändert und man modelliert dies mittels periodisch angeordneten Potentialtöpfen mit variabler Tiefe - wie in Abb. 4.10(a) skizziert. Die Tiefe κ der einzelnen Potentialtöpfe sei unabhängig voneinander, der Ort eines Potentialtopfes sei mit j bezeichnet. Dem Elektron am Ort j ist nun, in Abhängigkeit von $\kappa(j)$, eine Energie zugeordnet. Die Energieverteilung ist gleichförmig im Energieintervall W

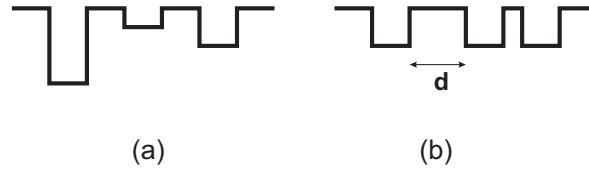


Abbildung 4.10: Anderson-Lokalisierung: (a) Periodisch angeordnetes Potential mit variierender Tiefe. (b) Lifshitz-Modell: Konstante Potentialtiefe, variabler Abstand d . Nach [146].

und die Verteilungsfunktion $P(E)$ gegeben durch [4]

$$P(E) = \begin{cases} 1/W & \text{für } -W/2 \leq E \leq W/2 \\ 0 & \text{für } |E| > W/2, \end{cases} \quad (4.35)$$

Das Verhalten des Systems wird nun dadurch bestimmt, ob die Wellenfunktionen der Elektronen in der Nähe von j lokalisiert sind, oder aber ob sie überlappen und die Elektronen delokalisieren. Wenn die Wellenfunktionen aller Elektronen lokalisiert sind, gilt für die Leitfähigkeit im Limit des absoluten Temperaturnullpunktes $\sigma(T = 0) = 0$ und man spricht von Anderson-Lokalisierung [108, 146]. Der Übergang von isolierenden zu metallischen Transporteigenschaften ist durch das *Anderson-Kriterium* gegeben [146]. Hierbei wird der dimensionslose Parameter W/ζ betrachtet, mit dem Überlappintegral benachbarter Orte ζ . Für große Werte von W/ζ sind alle Zustände lokalisiert und das Material isolierend. Unterschreitet W/ζ den kritischen Wert $(W/\zeta)_c \approx 4/p_c$, entstehen delokalisierte Zustände und es kommt zum Anderson-Übergang. Hierbei ist p_c die bereits vorher beschriebene Knoten-Perkolationsschwelle.

Streng genommen ist das Anderson Modell nur auf dreidimensionale Systeme anwendbar, da sowohl in ein- als auch in zweidimensionalen Systemen schon die kleinste Störung der Ordnung zur Lokalisierung der Elektronen führt und das Material zu einem Isolator macht [146]. Eine Variation der Anderson Lokalisierung ist das *Lifshitz Modell*, schematisch dargestellt in Abb. 4.10(b). Die Potentialtöpfe sind nun alle gleich tief, aber dafür nicht mehr periodisch angeordnet. Beim Lifshitz Modell bestimmt das Verhältnis zwischen dem Radius der Wellenfunktion der Elektronen r_e und dem mittleren Abstand der Potentialtöpfe \bar{d} das Verhalten des Systems. Ist \bar{d} groß gegenüber r_e , so kommt es zu keinem Überlapp der Wellenfunktionen und die Elektronenzustände sind lokalisiert [146].

4.8 Aktivierter Transport

Auf der isolierenden Seite des Metall-Isolator-Übergangs stehen für $T > 0$ zwei Transportprozesse zur Verfügung: Aktivierter Transport und das im nächsten Abschnitt (4.9) diskutierte thermisch aktivierte Hüpfen. Vernachlässigt man die Wechselwirkung mit Phononen, so erwartet man beim aktivierten Transport, welcher die thermische Anregung von Elektronen ins Leitungsband beschreibt, die folgende exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur:

$$\rho \propto \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.36)$$

mit der Aktivierungsenergie E_A [108].

4.9 Hüpftransport über lokalisierte Zustände

Beim thermisch aktivierten Hüpfen über lokalisierte Zustände unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Prozessen: zum einen dem Hüpftransport zwischen nächsten Nachbarn

(engl. *Next Neighbour Hopping*, *NNH*) und zum anderen dem Hüpftransport über variable Distanzen (engl. *Variable Range Hopping*, *VRH*).

Anmerkung: beide Hüpfprozesse zeigen eine exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. Der jeweilige Vorfaktor wird im Allgemeinen als konstant angenommen. Hierbei ist zu beachten, daß nach Shklovskii und Efros [146] dieser für stark inhomogene Medien eine Temperaturabhängigkeit aufweisen würde. Bei der Auswertung experimenteller Daten wird diese mögliche Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors in der Regel nicht berücksichtigt [146] und nur die exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur betrachtet (siehe z.B. [24, 108]). Dieser Konvention folgend werden im Rahmen dieser Arbeit diese Vorfaktoren als konstant betrachtet.

4.9.1 Hüpfprozesse zwischen nächsten Nachbarn

Friert zu tiefen Temperaturen hin die Anregung der Elektronen ins Leitungsband mittels aktiviertem Transport langsam aus, so nimmt die Bedeutung des Transports mittels Hüpfprozessen zwischen nächsten Nachbarn zu. Für das NNH ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit [146]:

$$\rho = \rho_{\text{NN}} \exp\left(\frac{E_{\text{NN}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.37)$$

mit der Aktivierungsenergie des Hüpfprozesses E_{NN} und dem konstanten Faktor ρ_{NN} . Sind sowohl der aktivierte Transport als auch der Hüpftransport relevant, kann die Widerstandsabhängigkeit des Systems mit einer Kombination aus aktiviertem Transport (4.36) und NNH (4.37) beschrieben werden [146]:

$$\rho^{-1} = \rho_{\text{A}}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right) + \rho_{\text{NN}}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{\text{NN}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.38)$$

mit dem konstanten Vorfaktor ρ_{A} aus dem aktivierten Transport. Hierbei ist E_{NN} klein gegenüber E_{A} .

Beim Magnetotransport im Regime des NNH erwartet man einen exponentiell vom magnetischen Feld abhängigen, *positiven* Magnetowiderstand. Es ergibt sich

$$\rho(H) \propto \exp(H^m) \quad (4.39)$$

mit $m = 2$ im Grenzfall kleiner Felder und m geringfügig größer als $1/2$ im Grenzfall großer Felder [146]. Das charakteristische Feld H_0 , welches den Übergang zwischen dem Bereich der kleinen und der großen Felder markiert, ist von Materialparametern abhängig.

4.9.2 Hüpfprozesse über variable Distanzen

Das VRH tritt in einem Regime auf, bei dem der mittlere Widerstand für Hüpfprozesse zwischen benachbarten Störstellen größer wird als der zu entfernter liegenden Störstellen, deren Energieniveau nahe der Fermienergie E_{F} liegt. Mit fallender Temperatur nimmt die charakteristische Hüpfänge zu. Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen erhält man für die Beschreibung des VRH die auch als *Mott-Gesetz* bezeichnete Temperaturabhängigkeit des Widerstandes [108]:

$$\rho \propto \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right] \quad (4.40)$$

mit $\nu = 1/4$.

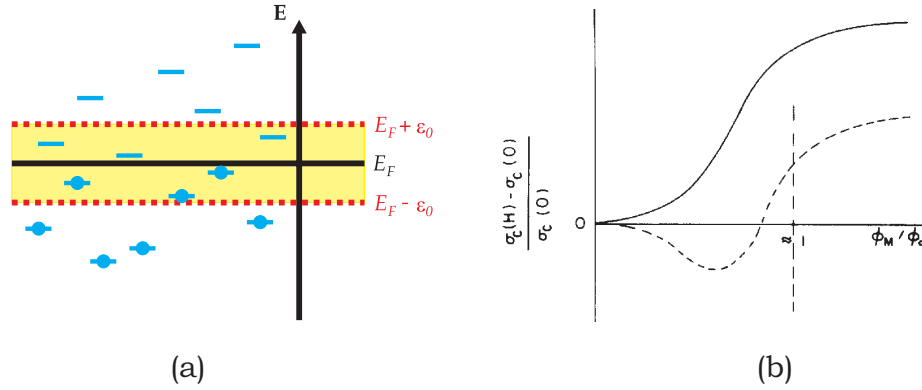


Abbildung 4.11: (a) Konstruktion des Bandes der zum Transport beitragenden Zustände beim VRH. Nur die Zustände im gelb markierten Bereich erfüllen die Bedingung $|\epsilon_i - E_F| \leq \epsilon_0$. Nach [146]. (b) Schematisch dargestellte Magnetoleitfähigkeit (MC) $\Delta\sigma_c/\sigma_c(0)$ im VRH System unter Berücksichtigung zufälliger Hüpfpfade. Die durchgezogene Kurve bezieht sich auf ein System mit starker Unordnung, die gestrichelte Kurve auf eines mit schwacher Unordnung. Aufgetragen ist die MC gegenüber dem normierten Fluß Φ_M/Φ_0 (siehe Text) [149].

Der Faktor T_0 ergibt sich zu $T_0 = 1,5/(k_B N(E)\alpha^3)$ mit der Anzahl der Zustände an der Fermikante $N(E)$ und α , dem Lokalisierungsradius der Zustände nahe E_F .²

Das VRH wird auch mittels eines schmalen Bandes nahe der Fermienergie beschrieben. Nur Zustände, deren Energien ϵ_i - wie in Abb. 4.11(a) gezeigt - in dem Intervall $|\epsilon_i - E_F| \leq \epsilon_0(T)$ liegen, können zum Transport beitragen [146].

Wird beim VRH die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt, so nimmt die Zustandsdichte an der Fermikante ab und es bildet sich eine *Coulomb-Lücke* der Breite Δ aus. Für den Widerstand ergibt sich auf Grund der veränderten Zustandsdichte eine veränderte Temperaturabhängigkeit:

$$\nu = 1/2 \quad \text{und} \quad T_0 \rightarrow T'_0.$$

Die Coulomb-Lücke beeinflusst den Transport allerdings nicht, wenn $\epsilon_0(T) \gg \Delta$ [146]. Sowohl $\nu = 1/4$ als auch $\nu = 1/2$ Verhalten wurde experimentell beobachtet (für eine Diskussion siehe z.B. [108, 146] und Referenzen darin).

Das Verhalten des Magnetowiderstandes im Regime des Mott VRH ist umstritten. Zunächst berichteten Fukuyama und Yoshida [44], daß, auf Grund der Abhängigkeit der Lokalisierungslänge von der Energie des Zustands, ein *negativer* MR zu erwarten sei: $\sigma(H) \propto H^2$. Werden lokalisierte Spins auf Grund von Elektronen-Wechselwirkungen einbezogen, so sei nur bei sehr schwachen Feldern $\sigma(H) \propto H^2$; sonst $\sigma(H) \propto H$ [45]. Kurze Zeit später berichteten Kurobe und Kamimura [92], daß auf Grund der Wechselwirkungseffekte in einem Zustand (engl. *intra-state correlation*) ein *positiver* MR auftrete, der bei kleinen Feldern linear zunimmt und oberhalb eines kritischen Feldes H_c sättigt. Dieses Verhalten werde durch die Unterdrückung von zwei der vier Hüpfkanäle³ beim Anlegen eines magnetischen Feldes verursacht. Spin-Flip Prozesse wurden hierbei vernachlässigt. Nach Shklovskii und Efros [146] sei, auf Grund des Einflusses des magnetischen Feldes auf die Elektronen-Wellenfunktion, sogar ein exponentiell vom Feld abhängiger, positiver MR zu erwarten. Ein unlängst erschienener

²Das Mott-Gesetz gilt für dreidimensionale Systeme, im zweidimensionalen Fall ergibt sich folgende Modifikation für (4.40): $\nu = 1/3$ und $T_0 \rightarrow \tilde{T}_0$ [146].

³Es werden Hüpfprozesse betrachtet, die zwischen den unbesetzten (UO), einfach besetzten (SO) und doppelt besetzten (DO) Zuständen stattfinden: $SO \rightarrow UO$, $SO \rightarrow SO$, $DO \rightarrow UO$ und $DO \rightarrow SO$.

Übersichtsartikel ([115], und Referenzen darin) faßt die Situation für VRH in Anderson-lokalisierten Systemen wie folgt zusammen: der MR besteht aus zwei Beiträgen, (a) einem isotropen, positiven MR und (b) einem anisotropen, negativen MR. Der positive MR ist der bereits vorher beschriebene Effekt nach Kurobe und Kamimura [92], welcher durch eine erhöhte Unordnung des Systems verstärkt wird. Dieser Beitrag zum MR kann in manchen Systemen so dominierend sein, daß er einen, möglicher Weise vorhandenen, negativen MR völlig überdeckt. Der konkurrierende negative MR basiert vermutlich auf Quanteninterferenzeffekten. Ein negativer, anisotroper MR wird häufig orbitalen Effekten zugeschrieben. Je nach Stärke der Spin-Bahn Streuung könne ein positiver oder negativer MR auftreten.

Der Einfluß auf den orbitalen MR durch die Interferenz der zufälligen Pfade beim Hüpfprozeß wurde von Sivan et al. [149] untersucht, die dieses Modell zur Erklärung von experimentellen Daten - gemessen an dünnen, VRH $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ Filmen [114] - nutzten. Der Übergang im Transportverhalten von kleinen zu großen Magnetfeldern wird an Hand des dimensionslosen Parameters Φ_M/Φ_0 beschrieben, mit dem Flußquantum Φ_0 (siehe auch 4.2) und dem effektiven Fluß $\Phi_M \equiv HR_M^{3/2} \chi^{1/2}$, wobei χ der typische Abstand zwischen zwei Störstellen und R_M die Hüpfänge ist. Für kleine Felder, $\Phi_M/\Phi_0 \ll 1$, ergibt sich eine quadratische Feldabhängigkeit des MR - das Vorzeichen hängt allerdings von der Leitfähigkeit der Probe im Nullfeld $\sigma_c(0)$ ab. Ist diese klein, d.h. für ein sehr ungeordnetes System, so ist der MR negativ. Für Leitfähigkeiten oberhalb des kritischen Werts σ_{krit} ist der Nahfeld-MR positiv. Dies ist schematisch in Abb. 4.11(b) gezeigt. Für große Felder $\Phi_M/\Phi_0 \gg 1$ ergibt sich unabhängig von $\sigma_c(0)$ ein negativer, saturierter MR.

4.10 Hüpfprozesse von Polaronen

Wird eine Ladung (Elektron oder Loch) in ein polarisierbares Medium gebracht, so kommt es zu einer Abschirmung dieser Ladung durch das Medium. Die induzierte Polarisation um den Ladungsträger wandert mit diesem durch den Kristall, was zu einer Veränderung der effektiven Ladungsträgermasse führt. Das Quasiteilchen, bestehend aus der induzierten Polarisation und dem Ladungsträger, wird mit *Polaron* bezeichnet. Bei Polaronen unterscheidet man zwischen den *kleinen (Holstein) Polaronen*, welche eine räumliche Ausdehnung von der Größenordnung des Gitterparameters des Festkörpers haben, und den *großen (Fröhlich) Polaronen*, bei denen die räumliche Ausdehnung groß ist gegenüber dem Gitterparameter [30].

Zusätzlich zu diesem 'klassischen' *dielektrischen Polaron* - einer isotropen Verzerrung der lokalen Gitterumgebung verursacht durch die Ladung des Elektrons (Abb. 4.12(a)) - betrachtet man weitere Varianten der durch den Ladungsträger verursachten Gitterstörungen. So beschreibt das *Jahn-Teller Polaron* eine anisotrope lokale Verzerrung (Abb. 4.12(b)), welche die Entartung des Elektronengrundzustandes aufhebt. Ein Jahn-Teller Polaron kann sich bilden, wenn die Jahn-Teller Stabilisierungsenergie δ_{JT} vergleichbar ist mit der Breite des Leitungsbandes. Bei einem *Spinpolaron* wird die Verzerrung der lokalen magnetischen Gitterstruktur auf Grund des Ladungsträgerspins betrachtet (Abb. 4.12(c)). Unterhalb der magnetischen Übergangstemperatur (Curie- bzw. Néel-Temperatur) sind magnetische Polaronen in einem Ferromagneten delokalisiert, in einem Antiferromagneten hingegen stark lokalisiert [24].

Zum Einfluß von Polaronen auf das Transportverhalten von Materialien gibt es im Moment noch keinen Konsens, in der Literatur werden verschiedene Modelle diskutiert. Im Folgenden sollen kurz die Vorhersagen für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach Holstein und nach Tribes vorgestellt werden, ebenso der Einfluß von magnetischen Polaro-

Triberis und Friedman [159] untersuchten ebenfalls das Hüpfen kleiner Polaronen bei hohen Temperaturen, wobei sie davon ausgingen, daß die Absorption und Emission von vielen Phononen charakteristisch für den Polaronenhüpfprozeß in diesem Temperaturbereich ist. Sie zeigten mittels Perkolationsansatz, daß für den Multiphononenprozeß unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten, die gleiche Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zu erwarten sei wie beim VRH (4.40):

$$\ln \sigma \propto - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} .$$

Eine intensive Untersuchung des Einflusses von Spinpolaronen auf den MR Effekt wurde bei dotierten Manganaten durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 diskutiert, findet der Transport in dotierten Manganaten durch einen Doppelaustauschprozeß des e_g Elektrons statt.

Gilt für den Winkel φ zwischen den Rumpfspins von zwei benachbarten Mn-Ionen $\varphi \neq 0$, so muß ein Elektron bei seinem Hüpfprozeß die Energie $\Delta E = J_H(1 - \cos \varphi)$ aufbringen. Auf Grund solcher Fluktuationen des spinabhängigen Potentials kommt es zu der in Abbildung 4.13 gezeigten Lokalisierung des ausgedehnten Elektronenwellenpaketes, welche auch als *großes Spinpolaron* bezeichnet wird.

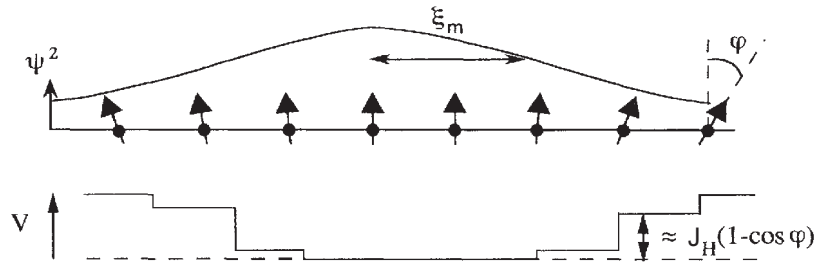


Abbildung 4.13: Lokalisierung eines ausgedehnten Wellenpaketes durch Fluktuationen des spinabhängigen Potentials (Lokalisierungslänge ξ_m). J_H ist die Hundsche Kopplungsenergie der Aufspaltung zwischen dem $e_g\text{-}\uparrow$ und dem $e_g\text{-}\downarrow$ Niveau. [25]

Für die Untersuchung des Einflusses von Spinpolaronen auf die Materialeigenschaften bieten sich die Manganate an, da hier Temperaturen oberhalb (paramagnetischer Zustand) und unterhalb (ferromagnetischer Zustand) der Curie-Temperatur experimentell gut zugänglich sind. So zeigten De Teresa et al. [27] durch die Analyse von $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Y}, \text{Tb}$) mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung, daß bis zur Temperatur $T \approx 2T_C$ ohne ein äußeres Magnetfeld magnetische Cluster der Größe $8 - 20\text{\AA}$ vorliegen. Das Auftreten dieser Cluster wurde mit der Existenz von Spinpolaronen oberhalb von T_C erklärt. Das Vorhandensein von Spinpolaronen oberhalb von T_C wurde durch eine theoretische Betrachtung des Problems von Gehring und Coombes [51] bestätigt.

Wagner et al. [164] untersuchten mit Magnetotransportmessungen das Verhalten des MR-Effektes von $\text{Nd}_{0,52}\text{Sr}_{0,48}\text{MnO}_3$ Filmen bei Temperaturen $T \geq T_C = 207\text{K}$. Sie zeigten, daß für die Abhängigkeit des negativen Magnetowiderstandes von der Temperatur und dem angelegten Magnetfeld die Relation gilt:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(H, T) &= -a(T)\mathcal{B}^\beta(g\mu_B J(T)\mu_0 H / (k_B T)) \\ \text{mit } \beta &= \begin{cases} 1 & \text{für } T < T_C \\ 2 & \text{für } T > T_C \end{cases} \end{aligned} \quad (4.43)$$

mit der temperaturabhängigen Amplitude a , der Brillouinfunktion⁴ \mathcal{B} , dem gyromagnetischen Faktor g und dem mittleren Spinmoment J am Hüpfort. Das durch die Fits der $MR(H)$ -Kurven mit (4.43) bestimmte J (und damit die Größe des Spinpolarons) im paramagnetischen Regime ist konsistent mit den von De Teresa et al. [27] bestimmten Clustergrößen.

Ein (4.43) folgendes MR Verhalten wurde ebenfalls für das Manganat $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [127] gezeigt.

Für eine weitere Diskussion des Einflusses von Polaronen auf Transportprozesse sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [24, 30, 35, 164] und Referenzen darin).

⁴Die Brillouinfunktion ist definiert als $\mathcal{B}(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right)$, mit dem Gesamtmoment J [15]. In (4.43) wird jedoch der Beitrag des Bahnmomentes vernachlässigt.

Kapitel 5

Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten

Hinsichtlich einer technologischen Anwendung von ferromagnetischen Doppelperowskiten sind nicht nur deren grundlegende Eigenschaften - wie der in Kapitel 3 diskutierte physikalische Mechanismus des magnetischen Austausches - von Interesse, sondern auch die Präparation und Charakterisierung von dünnen Schichten¹ dieser Materialien. Die physikalischen Eigenschaften der Doppelperowskit-Filme werden von ihren Wachstumsparametern beeinflusst und können zum Teil deutlich von denen der Bulk-Proben abweichen. Bereits die Wahl des geeigneten Substrats hat eine große Auswirkung auf die Eigenschaften und die Qualität der Schichten. So kann es z.B. auf Grund der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Film-Material zu einer homogenen Verspannung der Doppelperowskit-Einheitszelle über die gesamte Dicke des Films kommen. Die Untersuchung der dünnen Schichten und die Optimierung der gewünschten Eigenschaften - auch im Hinblick auf eine mögliche technologische Anwendung des Materials - ist somit von großem Interesse.

5.1 Stand der Forschung

Die in den letzten Jahren in der Literatur diskutierten Daten zu den Doppelperowskiten bezogen sich zumeist auf Wachstum und Charakterisierung von dünnen, epitaktischen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen (siehe z.B. [13, 40, 100, 135, 165, 166]). Es zeigte sich, daß eine Variation der Wachstumsparameter - wie Sauerstoffpartialdruck und Temperatur - einen signifikanten Einfluß auf die kristalline Qualität und den elektrischen Transport dieser Schichten hat.

Durch die systematische Untersuchung von Verspannungs- und Unordnungseffekten (siehe [135] und Referenzen darin) konnte die Relevanz dieser strukturellen Eigenschaften für das elektrische und magnetische Verhalten von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Dünnschichtproben nachgewiesen werden. So bedingt eine kompressible Verspannung der $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Einheitszelle, welche durch das Substrat hervorgerufen werden kann, eine Zunahme der Fe/Mo-Untergitterunordnung (ASD, siehe Abschnitt 2.5). Dies verursacht wiederum, wie in Abbildung 5.1(a) gezeigt, eine - im Vergleich zu einer geordneten Probe - verminderte Sättigungsmagnetisierung. Zusätzlich dazu haben verspannt aufgewachsene Schichten ein geringeres T_C .

Das Verhalten der Proben beim elektrischen Transport konnte ebenfalls mit der Anzahl an ASD korreliert werden. Wie in Abbildung 5.2(a) gezeigt, ergab sich für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme ohne Untergitterunordnung eine halbleitende Charakteristik, wohingegen die Filme bei moderater ASD-Konzentration (die in Abb. 5.2(b) gezeigte Probe hat $\sim 10 - 25\%$) metallische

¹Als Dünnschichtproben, resp. *Filme*, werden im Folgenden Schichten bezeichnet, deren Dicke d im Bereich von 1 - 500nm liegt.

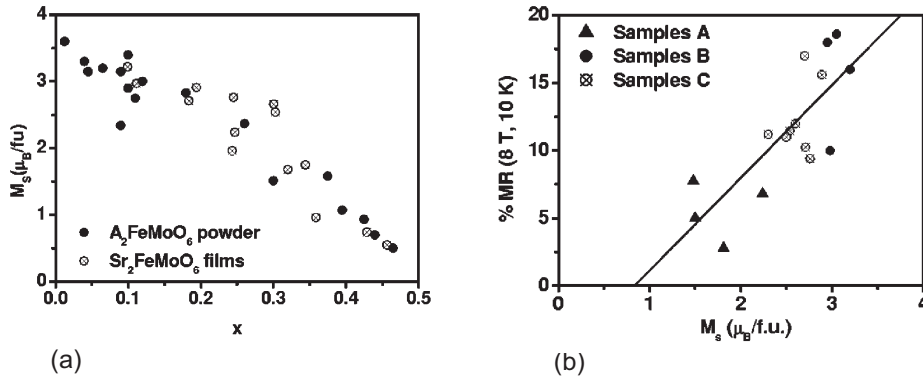


Abbildung 5.1: (a) Zusammenhang zwischen ASD und den magnetischen Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen und Pulverproben. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung vom Grad der Unordnung x [135], die Daten der polykristallinen Pulverproben stammen von [49]. (b) Abhängigkeit des Betrages des MR-Effektes von der Sättigungsmagnetisierung der $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme [135]

Eigenschaften aufweisen.

Bei ungeordneten Proben wurde, siehe Abbildung 5.1(b), außerdem ein geringerer MR Effekt beobachtet, als bei solchen mit moderater ASD-Konzentration.

Aus Bandstrukturrechnungen war - wie für die in Kapitel 3 untersuchten ferromagnetischen Doppelperowskite - für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ halbmetallisches Verhalten vorhergesagt worden [85]. An Hand von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ Tunnelstrukturen konnte experimentell nachgewiesen werden, daß $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ zu mindestens $\sim 85\%$ spinpolarisiert ist [13]. Diese Messung wurde bei $T = 4\text{K}$ durchgeführt. Die Unordnung in den Filmen betrug hierbei 15% .

Betrachtet man diese Ergebnisse im Rahmen des SFKT-Modells (siehe Abschnitt 2.3.3), so ist das Verhalten der geordneten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme konsistent mit den Aussagen des Modells. Das SFKT-Modell, welches auf einem verallgemeinerten Doppelaustausch unter Berücksichtigung der Hybridisierung basiert, beruht auf der Stabilisierung des magnetischen Austausches durch das delokalisierte B' Elektron. Eine Konsequenz dieses Modells ist die Vorhersage eines induzierten magnetischen Momentes am B' Ion, welches antiferromagnetisch mit dem

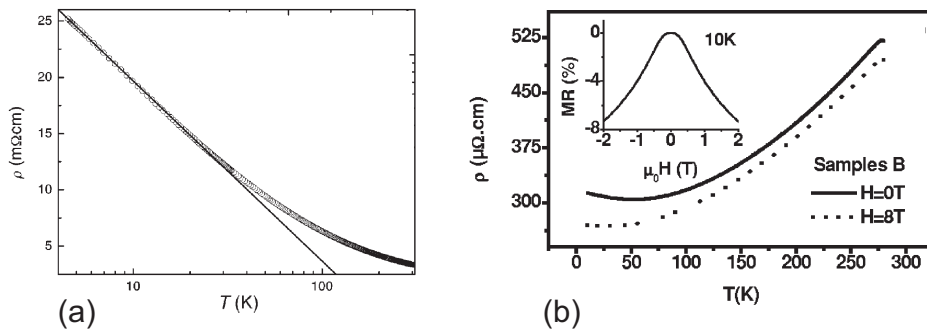


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen. (a) Probe mit bei fallender Temperatur zunehmenden Widerstand. Die durchgezogene Linie dient der Veranschaulichung. Diese Probe wies keine Fe/Mo Untergitterordnung auf [165]. (b) $\rho(T)$ einer metallischen Probe, gemessen mit und ohne äußerem Magnetfeld. Die Proben dieser Serie (Samples B) haben eine moderate ASD-Konzentration, $\text{ASD} \sim 10 - 25\%$. Im oberen linken Eck ist das $\text{MR}(H)$ dieses Films für $T = 10\text{K}$ gezeigt. [135]

lokalisierten Moment am B Ion koppelt. Diese Vorhersage wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell überprüft und für drei ferromagnetische Doppelperowskite bestätigt (siehe Kapitel 3).

Für die Transporteigenschaften dieser Materialien wird daher nach dem SFKT-Modell ein metallisches Verhalten, auf Grund des itineranten B' Elektrons, sowie halbmetallische Eigenschaften (siehe Abb. 2.7 und 2.12(a)) erwartet. Diese beiden Vorhersagen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen (siehe z.B. [13, 135]) für geordnete $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme überein. Das Auftreten einer nicht-metallischen Widerstandscharakteristik bei Filmen mit hoher Untergitterunordnung, wie in Abbildung 5.2(a) gezeigt, läßt sich mit einer durch ASD gestörten elektronischen Struktur und daraus folgender Lokalisierung der Ladungsträger erklären.

Auf Grund der Ergebnisse der XMCD-Analyse (siehe Abschnitt 3.3.5), welche für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ und Sr_2CrWO_6 nur einen geringen Unterschied beim induzierten Spinmoment am B' Ion ergab, wird für Sr_2CrWO_6 Filme daher ein zu den $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Dünnschichtproben ähnliches Verhalten im elektrischen Transport erwartet.

Im Gegensatz zu $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ gibt es nur wenig Literatur zu Dünnschichtproben des Doppelperowskites Sr_2CrWO_6 . Mittels gepulster Laserdeposition hergestellte, epitaktische Filme auf SrTiO_3 zeigen eine hohe kristalline Qualität. Die mit Röntgendiffraktometrie bestimmte Halbwertsbreite der Rocking-Kurve des (004) Reflexes beträgt $\sim 0,025^\circ$ [118, 121, 122]. Im Gegensatz zu den $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Schichten konnte bei Sr_2CrWO_6 der (111) Ordnungsreflex nicht nachgewiesen werden - man muß also bei diesen Proben von einem ungeordneten Cr-W Untergitter ausgehen. Diese starke Unordnung kann auf den sehr ähnlichen Ionenradien von Cr^{3+} und W^{5+} beruhen - der Unterschied der Radien beträgt nur 0,8%. Die Curie-Temperatur der dünnen Filme liegt, analog zu den Bulk Proben, oberhalb von 400K. Bislang war es allerdings nicht möglich, die Magnetotransport-Eigenschaften der Sr_2CrWO_6 Filme zu untersuchen, da das SrTiO_3 Substrat bei den Wachstumsbedingungen des dünnen Films reduziert wird und somit seine isolierende Eigenschaft verliert. Dies ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

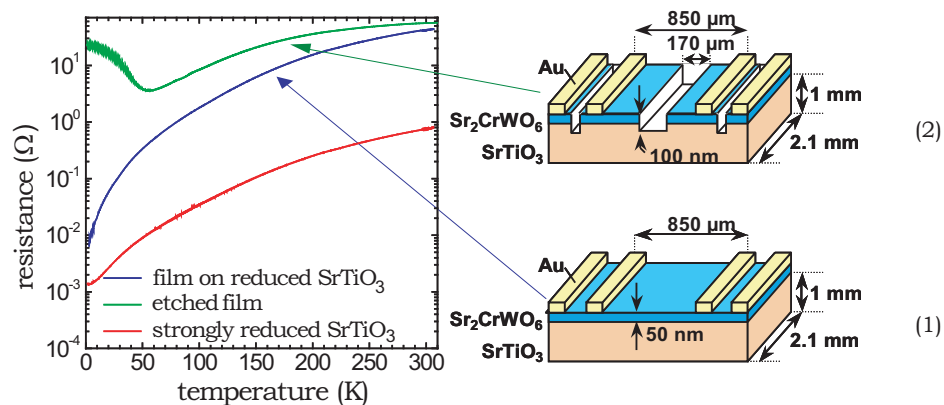


Abbildung 5.3: Untersuchung des elektrischen Widerstandes eines 50nm dicken Sr_2CrWO_6 Films gewachsen auf einem SrTiO_3 Substrat. Die blaue Kurve zeigt das Widerstandsverhalten des Films in Konfiguration (1). Im nächsten Schritt wurde, wie in (2) gezeigt, der Film zwischen den Au Kontakten unterbrochen und 50nm tief ins Substrat hineingeätzt. Dadurch kann der elektrische Widerstand des Substrates untersucht werden. Es zeigt sich, daß das Substrat nicht isolierend ist, sondern den in grün eingezeichneten, endlichen Widerstand aufweist. Im Vergleich dazu ist in rot das Widerstandsverhalten eines stark reduzierten SrTiO_3 Substrats dargestellt. Eine unabhängige Messung des elektrischen Transportverhaltens der Sr_2CrWO_6 Schicht ist also nicht möglich. Nach [122].

Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Wachstum von Sr_2CrWO_6 Filmen auf LaAlO_3 Substraten untersucht [118]. Bei diesen (ebenfalls ungeordneten) Filmen blieben zwar die isolierenden Eigenschaften des Substrates erhalten, sie zeigten jedoch auf Grund der größeren Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Doppelperowskit eine schlechtere Kristallinität. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ergab ein halbleitendes Verhalten, ähnlich zu dem in ungeordneten, ferromagnetischen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen (Abb. 5.2(a)).

Nach einer gerade erschienenen Publikation von Venimadhav et al. [163] ist es trotz der ähnlichen Ionenradien von Cr und W möglich, Sr_2CrWO_6 Filme mit Ordnung im Cr/W Untergitter herzustellen. Für das Wachstum wurden ebenfalls SrTiO_3 und LaAlO_3 Substrate verwendet, die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven der Filme ($\text{FWHM} \sim 0,2^\circ - 0,6^\circ$) ist jedoch zum Teil mehr als eine Größenordnung höher als bei den von Philipp et al. [118, 121, 122] diskutierten, ungeordneten Filmen auf SrTiO_3 . Als den die Untergitterordnung entscheidend beeinflussenden Faktor wird der Sauerstoffpartialdruck beim Wachstum identifiziert. Venimadhav et al. finden geordnetes Wachstum bei einer Argonatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 0,2%, wohingegen für das Wachstum in reinem Ar (wie auch von Philipp et al. verwendet) keine Ordnung auftritt. Im Gegensatz zu den Filmen von Philipp et al. sind die in Ar Atmosphäre gewachsenen Filme von Venimadhav et al. aber nicht ferromagnetisch. Für die auf LaAlO_3 gewachsenen Proben wurden die Transporteigenschaften untersucht. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zeigt ein zu $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen ähnliches Verhalten - für die ungeordnete Probe ein halbleitendes und für die geordnete Probe ein metallisches Verhalten [163]. Bei diesem Vergleich muß allerdings berücksichtigt werden, daß der in Abb. 5.2(a) gezeigte, halbleitende $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Film ferromagnetisch ist [165].

Diese Diskussion der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Doppelperowskit-Filmen wird in Abschnitt 5.5.3 erneut aufgegriffen und im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtproben vertieft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Wachstum und die Eigenschaften von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen untersucht. Um Magnetotransport-Messungen an diesen Filmen durchführen zu können und gleichzeitig die hohe kristalline Qualität der Doppelperowskitfilme zu erhalten, erfolgte die Implementierung einer NdGaO_3 Zwischenschicht zwischen Substrat und Film. Dies ermöglichte die isolierende Eigenschaft des Substrats während des Doppelperowskit-Wachstums zu erhalten.

Das Wachstum und die Analyse der dünnen Doppelperowskit-Filme soll im Folgenden diskutiert werden. Im nächsten Abschnitt dieses Kapitels, 5.2, sind die experimentellen Techniken bezüglich der Präparation und der Charakterisierung zusammengefaßt. Im Abschnitt 5.3 wird das Wachstum von Sr_2CrWO_6 diskutiert, sowie die Implementierung der NdGaO_3 Zwischenschicht. Dies ist gefolgt von der Beschreibung der Strukturanalyse und der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Proben in Abschnitt 5.4, und in Abschnitt 5.5 werden die Magnetotransport-Eigenschaften der Sr_2CrWO_6 Filme diskutiert. Abschließend sind die Ergebnisse in 5.6 zusammenfassend dargestellt.

5.2 Experimentelle Techniken der Dünnschichtpräparation und -analyse

Dieser Abschnitt des Kapitels 5 soll einen Überblick über die verwendeten Anlagen zum Schichtwachstum und zur Charakterisierung der Proben geben. Die Reihenfolge der Darstellung richtet sich hierbei nach dem Ablauf der Herstellung und der Analyse.

Die Herstellung der dünnen Schichten, sowie die Überwachung des Filmwachstums mittels RHEED (engl. *Reflection High Energy Electron Diffraction*) und die Oberflächenanalyse mit Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*) findet in den unterschiedlichen Kammern des UHV-Cluster-Systems statt. Die Struktur und die Schichtdicke der Proben wurde anschließend mittels Röntgendiffraktometrie und -reflektometrie bestimmt. Ebenso bestand die Möglichkeit, einzelne Proben mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu untersuchen. Für die Analyse der magnetischen Eigenschaften stand ein SQUID-Magnetometer (engl. *Superconducting Quantum Interference Device*) zur Verfügung. Danach wurden die Proben mit optischer Lithographie strukturiert, um anschließend die Magneto-transporteigenschaften zu bestimmen.

5.2.1 UHV-Cluster-System

Das UHV-Cluster-System - schematisch dargestellt in Abbildung 5.4 - umfaßt drei unterschiedliche Depositionskammern, sowie eine Schleuse und ein Rasterkraft- / Rastertunnelmikroskop (AFM/STM), welche über eine Transferkammer miteinander verbunden sind. Der Mittelpunkt dieser Anlage ist die Transferkammer, die sich in einem Druckbereich $\leq 10^{-8}$ mbar befindet. Die Proben und die Targets für den PLD (engl. *Pulsed Laser Deposition*) Prozeß werden über die separat abpumpbare Schleuse in das System eingebracht, daher kommt es bei einem Probenwechsel nicht zum Bruch des Vakuums in den Prozeßkammern und dem Transferbereich. Der entscheidende Vorteil dieses modularen Aufbaus besteht darin, daß die Proben *in situ* zwischen den einzelnen Depositionskammern im UHV transferiert werden können, was die Kontamination der Probenoberflächen stark reduziert. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Heterostrukturen und Tunnelkontakten von großer Bedeutung, da hier die Grenzflächen der einzelnen Lagen Einfluß auf das Verhalten der Probe haben.

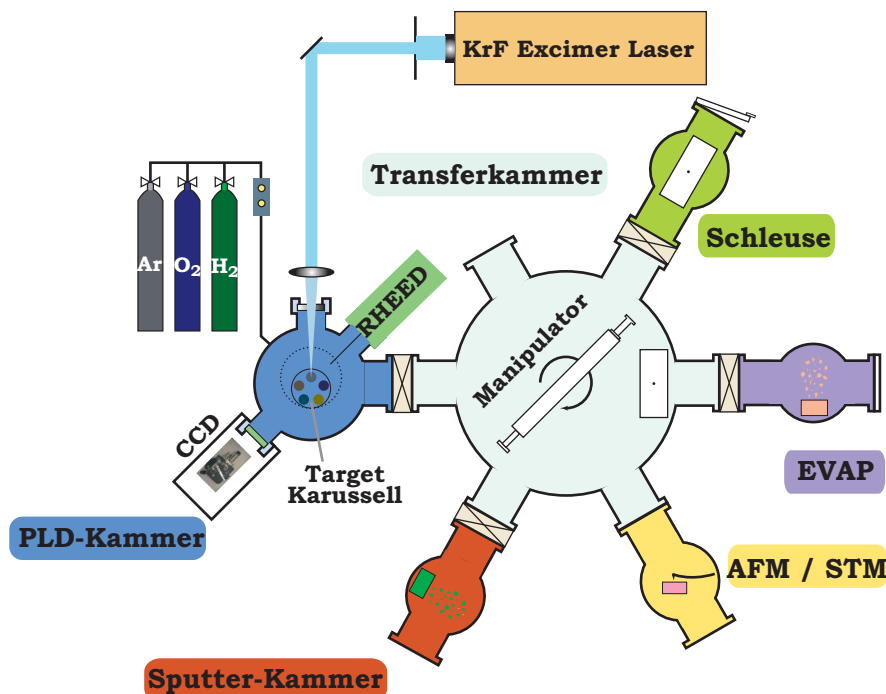


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des UHV-Cluster-Systems. Die Transferkammer ist mit der Schleusen- und mit den drei Depositionskammern (PLD-, EVAP- und Sputterkammer) und dem Rasterkraft-/Rastertunnelmikroskop (AFM / STM) zur *in situ* Oberflächenanalyse verbunden.

Zur Filmherstellung stehen drei Depositionstechniken zur Verfügung. Die in diesem Kapitel diskutierten Doppelperowskit-Filme wurden mittels PLD hergestellt, dieser Prozeß wird im folgenden Abschnitt näher erläutert. Der Elektronenstrahl-Verdampfer (EVAP) wird vornehmlich zum Aufdampfen dünner Metallfilme - z.B. Al, Au, Ni, Co - verwendet. Auf die Funktionsweise soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, eine ausführliche Beschreibung ist bei Schuler [142] zu finden. Die am UHV-Cluster-System befindliche Sputter-Anlage dient der Herstellung von dünnen Filmen aus Nb, Ni/Pd und Al, sie wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

Gepulste Laserdeposition

Die Technik der gepulsten Laserdeposition erlaubt das Wachstum dünner Schichten von einer Vielzahl an unterschiedlichen Materialien. In Abbildung 5.5 ist der PLD-Prozeß schematisch dargestellt. Zunächst wird mittels eines Infrarot-Lasers ($\lambda = 940\text{nm}$) das Substrat bei der gewünschten Prozeßtemperatur stabilisiert, wobei die Proben temperatur mit einem *ex situ* angebrachten Pyrometer überwacht wird. Mit diesem Aufbau sind Temperaturen von Raumtemperatur bis hin zu 1300°C experimentell zugänglich. Unterhalb des Substrates ist ein stöchiometrisches Target positioniert, welches - zusammen mit vier weiteren Targets - auf einem höhenverstellbaren Karussell angeordnet ist. Die Verwendung eines Targetkarussells erlaubt es, das Target *in situ* während des Prozesses zu wechseln, um Mehrschichtsysteme zu wachsen. Von diesem Target wird mittels eines gepulsten KrF-Excimer (engl. *Excited Dimer*) Lasers Material ablatiert. Trifft ein Laserpuls auf das Target, so findet ein stöchiometrischer Abtrag des Targetmaterials statt und es bildet sich ein Plasma (auch *Plume*). Dieses Material scheidet sich daraufhin auf dem Substrat ab. Die Wellenlänge des verwendeten Lasers liegt im UV-Bereich: $\lambda = 248\text{nm}$, die Pulsdauer beträgt $\sim 20\text{ns}$ und die Frequenz der Pulse

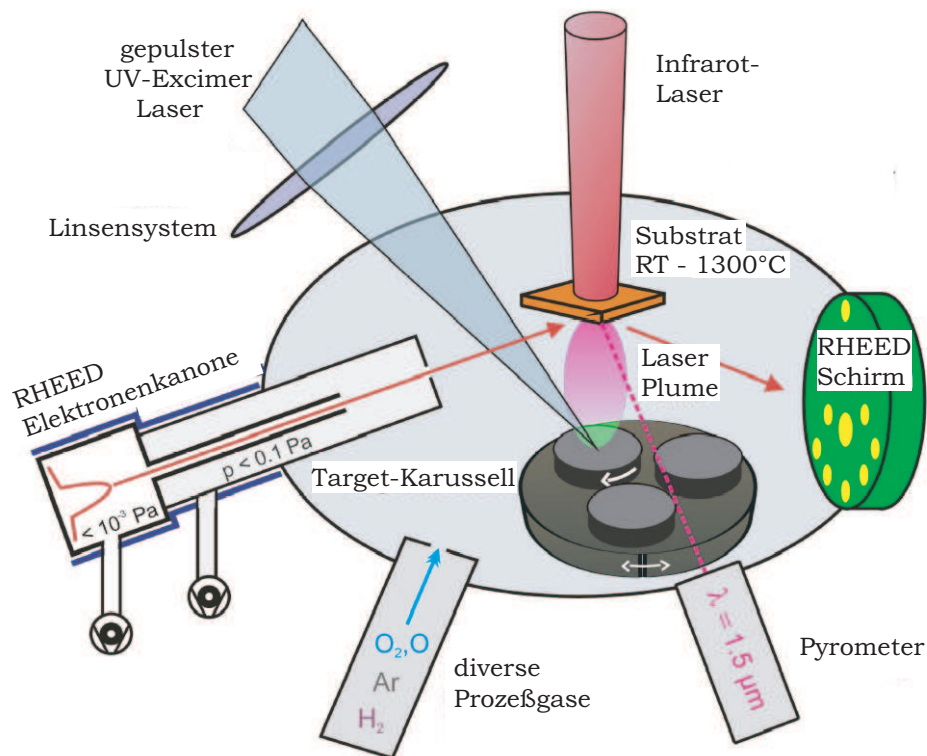


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der PLD Kammer.

kann von 1 bis 100Hz variiert werden. Die Energie eines Laserpulses ist am Gerät regelbar und beträgt in der hier verwendeten Standardeinstellung 450mJ. Im Strahlengang des Lasers ist ein Teleskop-Linsensystem installiert, welches zum einen bei gleichbleibender Pulsenergie eine Variation der Energiedichte an der Targetoberfläche zwischen 1 bis 3 J/cm² erlaubt. Zum anderen wird damit erreicht, daß die am Laser befindliche Blende so auf das Target abgebildet wird, daß der Laserbrennfleck einen scharf definierten Rand hat. Eine defokussierte Abbildung der Blende auf dem Target würde zu einer im Randbereich inhomogenen Energiedichteverteilung führen, was die Bildung von *Droplets* begünstigt. Unter *Droplets* versteht man geschmolzene Targetpartikel, welche sich auf der Probe niederschlagen - diese Partikel sind im Lichtmikroskop bereits bei 100-facher Vergrößerung sichtbar. Über einen Umlenkspiegel kann die Position des Laserauftreffpunktes auf dem Target justiert werden. Hierbei wird ein exzentrischer Auftreffpunkt gewählt und das Target während des Prozesses in Rotation versetzt, was einen gleichmäßigeren Abtrag von Material vom Target ermöglicht.

Das Wachstum und die kristalline Qualität der Filme wird beim PLD Prozeß von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst. Neben der Wahl eines geeigneten Substrates, dessen Oberflächenrauigkeit und der Prozeßtemperatur, bedingen unter anderem die Energiedichte auf dem Target, die Taktfrequenz und Fokussierung des Lasers, sowie der Abstand zwischen Target und Substrat das Wachstumsverhalten der dünnen Schicht. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Parameter ist außerdem das gewählte Prozeßgas im Rezipienten. Hierbei kann zwischen oxidierenden (O₂, Ar + 1% O₂), neutralen (Ar) und reduzierenden (Ar + 1% H₂) Gasen variiert werden. Ebenso muß der Gasdruck dem jeweiligen Prozeß angepaßt sein. Aus diesem Grund müssen für jedes Material zu Beginn die Wachstumsparameter optimiert werden. Eine - auch besonders während dieser Optimierung wichtige - Methode zur Analyse des Filmwachstums ist das im Folgenden diskutierte RHEED.

RHEED

Das RHEED dient zur Charakterisierung und Überwachung des Filmwachstums an Hand von an der Probenoberfläche gebeugten Elektronen. Die in der Elektronenkanone mit 15keV beschleunigten Elektronen treffen hierbei unter streifendem Einfall, der Winkel beträgt $\sim 1^\circ - 3^\circ$, auf die Probenoberfläche auf. Die an der Oberfläche gebeugten und konstruktiv interferierenden Elektronenstrahlen werden auf einem Phosphorschirm sichtbar gemacht (siehe auch Abb. 5.5). Auf die Beschreibung des expliziten Aufbaus des doppelt differentiell gepumpten RHEED Systems - ebenso wie auf die physikalischen Grundlagen, welche zur Entstehung des RHEED Bildes führen - soll hier nicht näher eingegangen werden, eine ausführliche Erklärung ist in Klein [83], und Referenzen darin, zu finden.

Aus der Analyse des RHEED Beugungsbildes lassen sich bereits während des Schichtwachstums Rückschlüsse auf den Wachstumsmodus und die Oberflächenmorphologie der Probe ziehen. Beim Filmwachstum unterscheidet man vier Moden, welche schematisch in Abbildung 5.6 dargestellt sind. Hierbei bildet das Lagenwachstum (auch *Frank-Van-der-Merwe* Wachstum) zusammen mit dem Stufenwachstum die Gruppe der zweidimensionalen Moden, wohingegen das Insel-Wachstum (*Volmer-Weber* Wachstum), sowie das kombinierte Lagen- und Insel-Wachstum (*Stranski-Krastanov* Wachstum) zu den dreidimensionalen Prozessen zählen. Besonders bei der Herstellung von Multischichtproben ist dreidimensionales Wachstum störend, da durch eine rauhe Grenzfläche das Wachstum der darauffolgenden Lage, sowie die Probeneigenschaften negativ beeinflusst werden können. Mögliche Ursachen für das Auftreten von Volmer-Weber respektive Stranski-Krastanov Wachstum sind, unter anderem, eine nicht angepaßte Laserenergiedichte bzw. Proben temperatur und eine rauhe Substratoberfläche. Die Betrachtung des RHEED Bildes auf dem Phosphorschirm ermöglicht die Unterscheidung zwischen einer 2D und einer 3D Probenoberfläche, da im Falle des 3D Wachs-

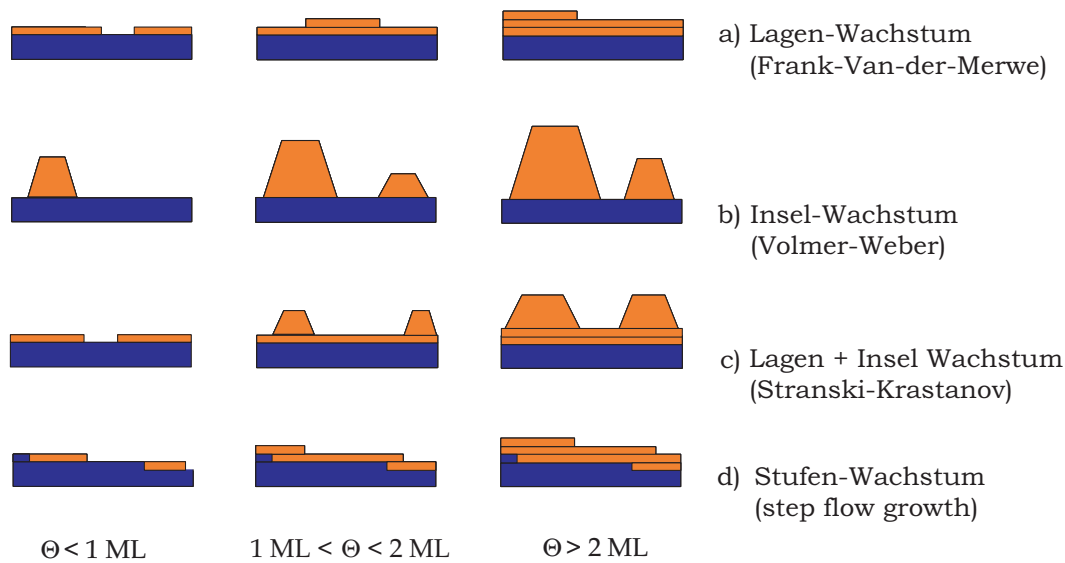


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmoden. Hierbei ist das Wachstum der Schicht (orange) zu drei verschiedenen Zeiten dargestellt: in der linken Spalte beträgt die auf dem Substrat (blau) abgeschiedene Materialmenge Θ weniger als eine Monolage ($\Theta < 1\text{ML}$), in der mittleren Spalte gilt $1\text{ML} < \Theta < 2\text{ML}$ und rechts $2\text{ML} < \Theta$

tums ein charakteristisches Durchstrahlungsbild auftritt. Für eine detaillierte Untersuchung dieses Zusammenhangs zwischen RHEED-Bild und Oberflächenmorphologie sei auf die Arbeit von Klein [83] (und Referenzen darin) verwiesen.

Findet das Schichtwachstum im 2D Modus statt, so läßt sich an Hand der zeitlichen Variation der Intensität eines RHEED Reflexes auf dem Phosphorschirm zwischen Lagen- und Stufenwachstum unterscheiden. Der Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverlauf des RHEED Reflexes und dem Schichtwachstum ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt. Beim in Abb. 5.7(a) gezeigten Stufenwachstum lagert sich das an der Probenoberfläche ankommende Material (orange) an den Stufenkanten des Substrats (blau) an. Aus diesem Grund verändert sich die Rauigkeit der Probenoberfläche während des Wachstums kaum, d.h. auch bei dem rechts aufgetragenen zeitlichen Verlauf der Intensität des RHEED Reflexes ist nur eine geringe Veränderung sichtbar. Im Gegensatz dazu verhält sich das in Abb. 5.7(b) gezeigte Lagen-

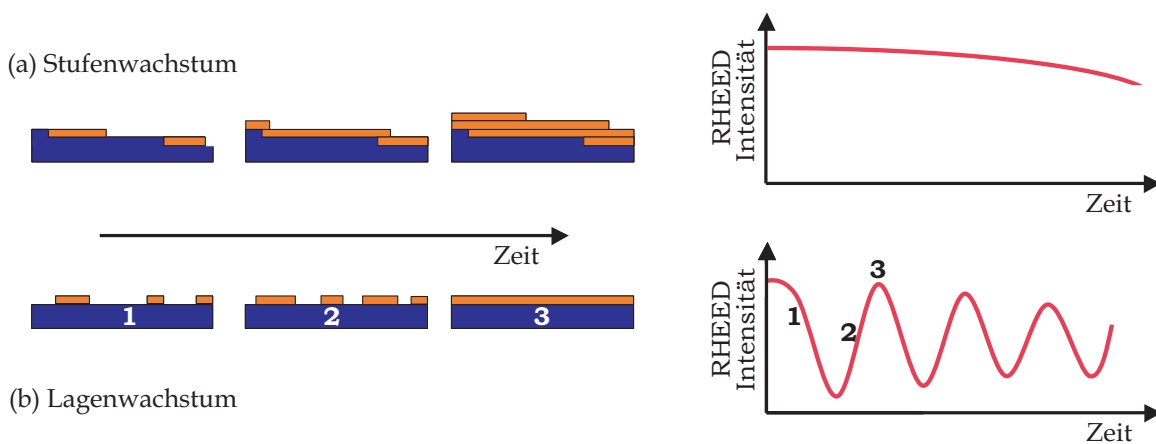


Abbildung 5.7: Schematischer Vergleich der zeitlichen Variation der Intensität eines RHEED-Reflexes in Abhängigkeit von der sich beim Schichtwachstum verändernden Probenoberfläche.

wachstum deutlich anders. Um den Effekt anschaulich darzustellen, sind in Abb. 5.7(b) die Stufenkanten im Substrat vernachlässigt und das Wachstum der ersten Monolage zu drei spezifischen Zeitpunkten gezeigt. (1) zeigt die Probe kurz nach Beginn des Wachstumsprozesses, es ist weniger als eine halbe Monolage an Material statistisch verteilt auf der Oberfläche abgeschieden, $\Theta < 1/2ML$. Dadurch ist die Rauigkeit der Probenoberfläche, im Vergleich zu der des Substrates vor Beginn des Wachstumsprozesses, deutlich erhöht, was zu einer Zunahme an diffuser Streuung und gleichzeitig zu einer Abnahme der Intensität des RHEED Reflexes führt. Bei $\Theta = 1/2ML$ erreicht die Rauigkeit ihr Maximum und damit die Intensität des RHEED Reflexes ihr Minimum. Alles weitere ankommende Material füllt, wie in (2) gezeigt, die *Lücken in der ersten Monolage* auf. Dadurch verringert sich die Rauigkeit der Oberfläche und die Intensität des RHEED Reflexes nimmt wieder zu. Das Maximum wird zum Abschluß der ersten Monolage, siehe (3), erreicht. Wird nun das Wachstum weitergeführt, so wiederholt sich dieser Prozeß bei jeder Lage - an Hand der RHEED Intensitätsszillationen läßt sich also die Anzahl der gewachsenen Monolagen, und damit die Schichtdicke, bestimmen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß es sich bei einer Monolage nicht zwangsläufig um eine Einheitszelle des Materials handelt, sondern um einen *ladungsneutralen Block* [126]. Beim Doppelperowskiten Sr_2CrWO_6 bilden die Perowskitzellen $SrCrO_3$ und $SrWO_3$ jeweils einen ladungsneutralen Block. Daher entsprechen bei diesem Material zwei RHEED-Intensitätsszillationen dem Wachstum einer Doppelperowskit-Einheitszelle. Für eine weiterführende Diskussion von RHEED sei auf die Literatur verwiesen, wie z.B. [83, 152].

Rasterkraftmikroskopie

In eine mit der Transferkammer des UHV-Cluster-Systems verbundene Kammer ist ein Rasterkraftmikroskop (der Firma Omicron) integriert, welches *in situ* Untersuchungen der Probenoberfläche erlaubt. Wie in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt, wird dabei die Probe in x-y Richtung bewegt und währenddessen die Auslenkung der AFM Spitze in z Richtung gemessen. Diese Messung der Auslenkung geschieht mittels eines an der Spitzenrückseite reflektierten Laserstrahls, der auf einen Photodetektor gelenkt wird. Das maximal zugängliche Meßfeld auf der Probenoberfläche ist $5 \times 5 \mu m^2$.

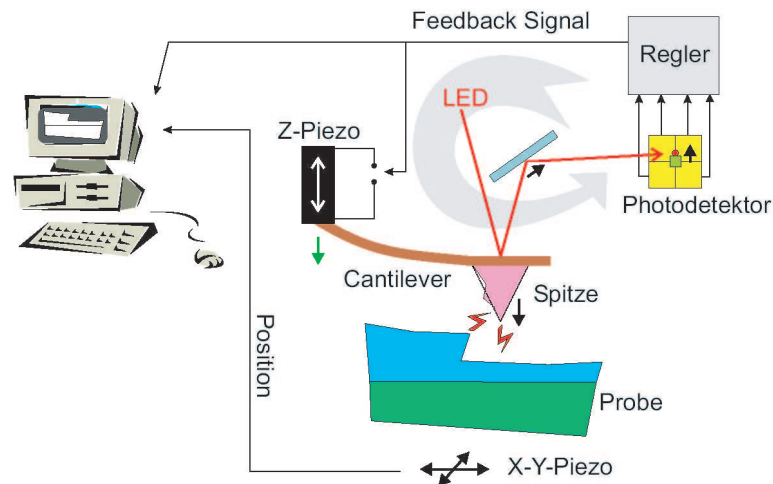


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des Rasterkraftmikroskops [140].

5.2.2 Röntgenanalyse

Zur Untersuchung der Kristallstruktur der Proben stehen zwei Röntgendiffraktometer der Firma Bruker-AXS zur Verfügung. Hierbei handelt es sich um ein Zweikreis-Pulverdiffraktometer und ein Vierkreis-Diffraktometer. Das Zweikreis-Pulverdiffraktometer eignet sich vor allem zur Untersuchung von polykristallinen Proben, es wird hier daher nicht näher auf diese Anlage eingegangen. Das in Abbildung 5.9 gezeigte Vierkreis-Diffraktometer wird, auf Grund der größeren Anzahl von Freiheitsgraden bei der Probenpositionierung, für die Untersuchung von einkristallinen Proben (z.B. dünne Filme) eingesetzt.

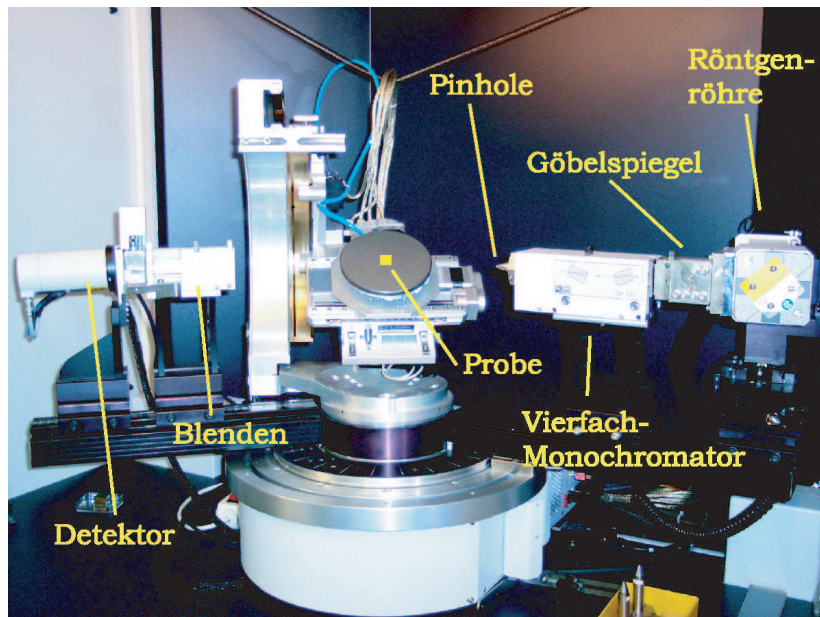


Abbildung 5.9: Vierkreis-Diffraktometer. Die Probe ist durch ein gelbes Quadrat dargestellt. Für Details siehe Text.

In der Röntgenröhre entsteht durch Elektronenbeschuss der Cu-Anode ein charakteristisches Röntgenspektrum, sowie Bremsstrahlung. Zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung wird eine Kombination aus einem Göbelspiegel und einem asymmetrischen Vierfachmonochromator verwendet. Der Göbelspiegel parallelisiert die Cu K_{α} -Strahlung und erlaubt das Ausfiltern der Bremsstrahlung mittels einer nach dem Göbelspiegel angebrachten Blende. Der asymmetrische Vierfachmonochromator filtert die Cu $K_{\alpha 2}$ -Strahlung aus, so daß die Analyse der Probenstruktur mit monochromatischer Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ durchgeführt werden kann. Um den Durchmesser des Röntgenstrahls zu verringern, kann an den Monochromatorstrahlausgang eine Lochblende (*Pinhole*) angebracht werden. Der Röntgenstrahl trifft unter dem Winkel ω zur Oberfläche auf die Probe und wird an dieser gebeugt. Unter dem Winkel 2Θ bezüglich des auf der Probe einfallenden Röntgenstrahls befindet sich der Detektor. Die Winkelaufösung des Detektors beträgt $\Delta\Theta \geq 0,001^\circ$, die Auflösung ist hierbei abhängig von den sich vor dem Detektor befindlichen Blenden.

Bei einer ideal eingebauten Probe gilt $\omega = \Theta$. Da aber z.B. Leitsilberrückstände auf der Probenrückseite zu einer Verkippung der Probe um den Winkel ε führen, muß vor Beginn der Messung hierfür korrigiert werden. Es gilt folglich $\Theta = \omega - \varepsilon$. Dadurch ergibt sich der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung bezüglich der Probe, sowie der Winkel zwischen Probe und Detektor zu Θ .

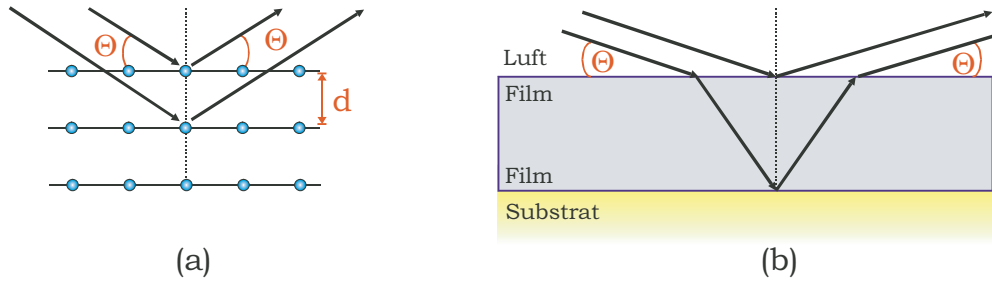


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung (a) der Bragg-Bedingung und (b) des Prinzips der Kleinwinkelstreuung (Reflektometrie).

Wird unter einem Winkel Θ die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (5.1)$$

mit $n \in \mathbb{N}$ erfüllt, so kommt es zu einer konstruktiven Interferenz der an benachbarten Netzebenen - mit dem Netzebenenabstand d - reflektierten Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ (siehe Abb. 5.10(a)). Es ergibt sich also ein Intensitätsmaximum im Röntgenspektrum. Ist die Bragg-Bedingung nicht erfüllt, so interferiert die reflektierte Strahlung destruktiv. Aus dem mittels Röntgendiffraktometrie gemessenen Spektrum läßt sich die Kristallstruktur, sowie die kristalline Qualität bestimmen.

Bei der Untersuchung von dünnen, epitaktisch gewachsenen Filmen können, auf Grund der endlichen Filmdicke und daher endlichen Anzahl N von Netzebenen, Oszillationen neben dem Bragg-Peak beobachtbar sein (siehe z.B. Abb. 5.17 in Abschnitt 5.4). Diese als *Laue-Oszillationen* bezeichneten Nebenmaxima beruhen auf der Interferenz der an den unterschiedlichen Netzebenen gestreuten Röntgenstrahlung - in Analogie zur Beugung an einem optischen Gitter mit N Spalten. Das Auftreten von Laue-Oszillationen ist ein Anzeichen für eine hohe kristalline Qualität der Proben, da nur kohärente Netzebenen zu den Interferenzen beitragen. Relaxierte Filmebenen, sowie Oberflächenrauigkeiten und amorphe Anteile sind hierbei nicht beteiligt (für eine weitere Diskussion siehe [83]).

Eine der Diffraktion ähnliche Methode ist die Röntgenreflektometrie, auch Kleinwinkelstreuung. Bei der Reflektometrie fällt die Röntgenstrahlung unter streifenden Einfall, $2\Theta \sim 0,5 - 5^\circ$, auf die Probe. Wie in Abbildung 5.10(b) schematisch dargestellt, wird hierbei die Interferenz der reflektierten Röntgenstrahlung an den Grenzfläche Luft/Film - Film/Substrat betrachtet. Ein Intensitätsmaximum ergibt sich, wenn der Gangunterschied zwischen den beiden, in 5.10(b) schematisch eingezeichneten Röntgenstrahlen, ein Vielfaches von λ ergibt (für detaillierte Formeln siehe [83]). Die Reflektometrie erlaubt daher Aussagen über die Schichtdicke, sowie -rauigkeit und -dichte. Handelt es sich bei der untersuchten Probe um ein Multilagensystem, so ergibt sich das Reflektometriespektrum aus der Überlagerung der an den Einzelschichten hervorgerufenen Interferenzen.

5.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

In Zusammenarbeit mit der Universität Bonn wurden einige Proben mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM, engl. *High Resolution Transmission Electron Microscope*) untersucht. Ein Transmissionselektronenmikroskop ist vom prinzipiellen Aufbau ähnlich zu einem optischen Mikroskop, wobei beim TEM statt der Lichtquelle eine Elektronenquelle und statt konventioneller Linsen elektromagnetische Linsen verwendet

werden. Die de-Broglie-Wellenlänge λ_B eines Elektrons nach Durchlaufen der Beschleunigungsspannung U beträgt [153]:

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2m | e | U}} \approx \sqrt{\frac{150,5}{U}} \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (5.2)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Elektronenladung e und -masse m . Auf Grund der geringen Wellenlänge der mit $U = 120 - 300 \text{ kV}$ beschleunigten Elektronen, welche im Bereich von $\lambda_B = (35,4 - 2,2) \cdot 10^{-12} \text{ m}$ liegt, und der damit verbundenen hohen Auflösung kann mit dem TEM die atomare Struktur der Proben untersucht werden. Bei der Transmission der Elektronenwellen durch die Probe (Probendicke $< 20 \text{ nm}$) werden diese an den Potentialen der Atomkerne gebeugt (bzw. gestreut) und erfahren dadurch eine Phasenverschiebung. Das Interferenzbild der transmittierten Elektronenwellen wird detektiert und daraus das Bild der Probe rekonstruiert. Für eine detailliertere Diskussion der Probenpräparation für HRTEM, des Meßprinzips und der Bildrekonstruktion siehe z.B. [32, 69] und Referenzen darin.

In dem an der Universität Bonn verwendeten Meßaufbau ist zusätzlich ein EDAX (engl. *Energy Dispersive Analysis of X-rays*) integriert, welches auf Grund der energiedispersiven Analyse der Röntgenstrahlung in Kombination mit dem HRTEM die orts aufgelöste Analyse der Probenzusammensetzung erlaubt.

5.2.4 SQUID Magnetometer

Die magnetische Charakterisierung der Proben wurde mit einem SQUID Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt. Bei dem verwendeten System handelt es sich um ein Gradiometer zweiter Ordnung, d.h. einer Anordnung von drei äquidistanten Spulen im Abstand $\Delta z = 1,5 \text{ cm}$; die Windungen dieser supraleitenden Spulen liegen in der x-y-Ebene. Die obere und die untere Spule besteht aus je einer, die mittlere aus zwei Windungen. Hierbei ist zu beachten, daß die mittlere Spule entgegengesetzt zu den äußeren Spulen gewickelt ist. Das System ist von einem supraleitenden Magneten umgeben, welcher das Anlegen von Magnetfeldern bis zu $\mu_0 H = \pm 7 \text{ T}$ ermöglicht. Während der Messung wird die Probe entlang der z-Achse im Spulensystem bewegt, wodurch eine Variation des magnetischen Flusses durch die Spulen - und damit eine Änderung des in die Spulen induzierten Stroms - hervorgerufen wird. Mit dem SQUID können Signale bis zu $10^{-6} \text{ emu} = 10^{-10} \text{ J/T}$ mit einer Standardabweichung von 10^{-8} emu gemessen werden. Der in der Standardkonfiguration experimentell zugängliche Temperaturbereich beträgt $1,9 - 400 \text{ K}$. Für eine ausführlichere Beschreibung des Systems sei auf McElfresh [103] verwiesen.

Temperaturen oberhalb von 400 K sind unter Verwendung eines Ofeneinsatzes zugänglich. Dadurch verringert sich der Probenraum auf den Durchmesser von 3 mm , so daß die Dünnschichtproben, welche auf einem Substrat mit der Fläche $5 \times 5 \text{ mm}^2$ gewachsen wurden, auf $5 \times 1,7 \text{ mm}^2$ zugesägt werden müssen. Das Probenvolumen verringert sich somit auf 37% . Gleichzeitig induziert das Heizsystem des Ofeneinsatzes ein - im Vergleich zur Standardkonfiguration - um zwei Größenordnungen stärkeres Rauschsignal. Aus diesem Grund ist für die im Folgenden diskutierten dünnen Filme das Signal-Rausch-Verhältnis nur für die ohne Ofeneinsatz gemessenen Daten akzeptabel.

5.2.5 Optische Lithographie

Zur Untersuchung der Magnetotransport-Eigenschaften der Doppelperowskit-Filme wurde im Reinraum mit optischer Lithographie in einem zweistufigen Prozeß die in Abbildung 5.11(a) gezeigte Hallbrücke in den Film strukturiert.

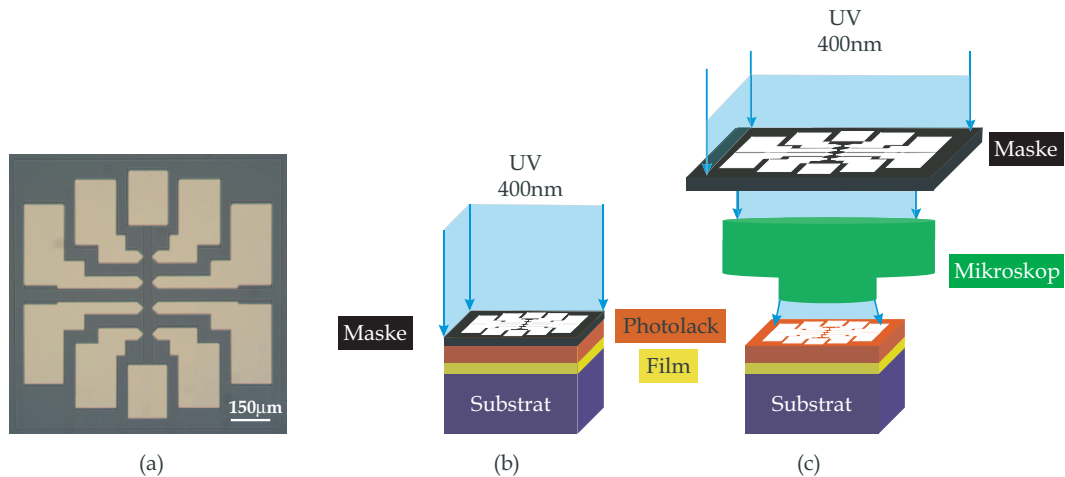


Abbildung 5.11: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer für den Magnetotransport mit einer Hallbrücke strukturierten Probe. Der Meßsteg verläuft vertikal zwischen den beiden rechteckigen Kontaktflächen (Stromkontakte). An beiden Seiten des Meßsteges befinden sich je vier weitere Kontaktflächen (Spannungsabgriffe). Schematische Darstellung der optischen Lithographie in der (b) Kontaktmethode und (c) Distanzmethode. Der dünne Film (gelb) ist mit Photolack (rot) bedeckt. Mittels UV Licht wird über eine Maske (schwarz) die Struktur in den Photolack belichtet. Bei der Kontaktmethode (b) liegt die Maske direkt auf dem Photolack auf, wohingegen bei der Distanzmethode (c) die Struktur mittels eines Mikroskops auf den Photolack projiziert wird.

Bei beiden Prozeßstufen wird zunächst mit einer Lackschleuder (4000 Umdrehungen pro Minute; 45 Sekunden) eine Photolackschicht (AZ5214E der Firma Clariant) auf die Proben aufgebracht und ausgehärtet (107°C; 70 Sekunden). Im Anschluß wird mit UV Licht der Wellenlänge $\lambda = 400\text{nm}$ der Photolack an den durch eine Maske definierten Stellen belichtet. Wie in Abbildung 5.11(b) und (c) gezeigt, kann die Belichtung des Photolackes sowohl in der Kontakt- als auch in der Distanzmethode durchgeführt werden. Bei der in Abb. 5.11(b) skizzierten Kontaktmethode liegt die Maske direkt auf dem den Film bedeckenden Photolack auf. Bei der Distanzmethode (Abb. 5.11(c)) wird hingegen die gewünschte Struktur mit einem Mikroskop auf den Photolack projiziert. Hierbei ist durch die geeignete Wahl des Objektivs ein Verkleinerungsfaktor der Struktur zwischen 1,6 und 50 einstellbar.

Da es sich bei dem Photolack um einen *Positiv-Resist* handelt, werden die belichteten Bereiche des Photolacks durch den Entwicklungsprozeß entfernt.

Die im ersten Lithographieschritt verwendete Maske belichtet ein $1 \times 1\text{mm}^2$ großes Feld, in dem die Struktur der Hallbrücke abgedeckt ist. Nach dem Entwicklungsschritt bleibt also der Photolack in dem belichteten Feld nur im Bereich der Hallbrücke stehen. Mit einem Ionenstrahlätzler wird der nicht vom Photolack bedeckte Film mit Argon-Ionen der Energie $E_{Ar} = 500\text{eV}$ weggeätzt (für eine Beschreibung der verwendeten Ätzanlage siehe [141]). Der Photolack wird anschließend im Acetonbad entfernt.

Die im zweiten Lithographieschritt verwendete Maske ist in Abb. 5.11(b) und (c) zu sehen. Im Bereich der Kontaktflächen der Hallbrücke ist der Photolack durch die Belichtung und das Entwickeln entfernt. Anschließend wird in einem Sputterprozeß ca. 50nm Gold aufgebracht. Bei dem nun folgenden *Lift-off* Prozeß wird im Acetonbad der Photolack und das sich darauf befindliche Gold entfernt, sodaß nur auf den Photolack-freien Kontaktflächen das Gold zurückbleibt. Um zu vermeiden, daß Gold - z.B. auf Grund einer im zweiten Lithographieschritt nicht exakt positionierten Maske - am Rand der Kontaktflächen in den geätzten Be-

reich hineinreicht und somit die Seiten der Struktur und das Substrat ankontaktiert, können die beiden Prozeßstufen auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden.

5.2.6 Magnetotransport

Im Anschluß an den Lithographieprozeß erfolgt das Aufkleben der Probe auf den Proben-träger für die Magnetotransport-Messungen und das Ankontaktieren der Kontaktfelder.

Bei der Kontaktierung der Probe ist zu beachten, daß Messungen bei einem sich zeitlich verändernden, äußeren Magnetfeld durchgeführt werden sollen. Um mögliche Störquellen ausschließen zu können, erfolgte die Verkabelung der Probe mit paarweise verdrehten Drähten. Zur Untersuchung der Magnetotransport-Eigenschaften der Proben standen zwei Oxford Magnetkryostaten mit Verdampfereinsatz zur Verfügung. Dies ermöglichte die Messung der Proben bei Temperaturen im Bereich von 1,5K bis 400K und bei magnetischen Feldern von bis zu 10T resp. 17T (für eine detailliertere Beschreibung der Systeme siehe [118]). Die Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur und dem angelegten magnetischen Feld wurden in der Standard-Vierpunkt-Konfiguration durchgeführt (Stromquelle: Keithley 2400 Sourcemeter, Multimeter: Keithley 2010, 2002 und 2000 Multimeter). Die Stromquelle wurde hierbei im *Switch-Modus* angesteuert, d.h. die Richtung des aufgetragten Stroms alternierte, um richtungsunabhängige Thermospannungsbeiträge eliminieren zu können (siehe z.B. [144]).

Die Probe konnte sowohl mit ihrer Oberfläche senkrecht (Hallkonfiguration) und parallel, als auch in einem 45° Winkel zum magnetischen Feld orientiert in das System eingebracht werden. Bei der parallelen Konfiguration war außerdem der Winkel ϕ zwischen dem Feld und dem durch die Hallbrücke definierten Strompfad beliebig einstellbar. Für die in dieser Arbeit diskutierten Messungen wurde $\phi = 0$ und $\phi = 90^\circ$ gewählt.

5.3 Schichtwachstum

Für die Sr_2CrWO_6 Filme wurden $5 \times 5 \times \sim 1\text{mm}^3$ große, (001) orientierte SrTiO_3 Substrate verwendet, da die Gitterfehlpassung zwischen Sr_2CrWO_6 (Bulk) und SrTiO_3 geringer als 0,3% ist. Bereits zu Beginn dieses Kapitels ist die Problematik des leitfähigen SrTiO_3 Substrates angesprochen worden. Dieser Effekt ist bedingt durch die Parameter für das optimale Wachstum von Sr_2CrWO_6 , eine Substrattemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ in einer Argon Atmosphäre. Das SrTiO_3 Substrat wird bei diesen Bedingungen sehr rasch reduziert - Szot et al. [155] zeigten, daß der elektrische Widerstand von SrTiO_3 nach fünf Minuten bei $T = 800^\circ\text{C}$ und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8}Torr um zwei Größenordnungen verringert ist.

Um dieses Problem zu lösen, kann z.B. ein anderes Substrat gewählt oder eine Zwischenschicht zwischen Substrat und Doppelperowskitfilm gewachsen werden. In der Arbeit von Philipp [118] wurde bereits gezeigt, daß die kristalline Qualität der Sr_2CrWO_6 Filme stark von der Gitterfehlpassung abhängt und daher die Wahl eines anderen Substrates, wie NdGaO_3 und MgAl_2O_4 , sich negativ auf die Filmqualität auswirkt. Um eine hohe Filmqualität beizubehalten wurde das Wachstum einer isolierenden NdGaO_3 Zwischenschicht optimiert. Das Ziel war hierbei, durch das Wachstum der Zwischenschicht in Sauerstoff das Substrat abzudecken, um damit einem späteren Sauerstoffverlust vorzubeugen - unter Beibehaltung der geringen Gitterfehlpassung zur Doppelperowskitschicht.

Die Wachstumsparameter der Materialien sind am Ende dieses Abschnittes in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Substratvorbehandlung

Vor dem Einbringen der SrTiO_3 Substrate in das UHV-System erfolgt zunächst eine Vorbehandlung der Substratoberfläche. Hierbei werden die Substrate für ~ 10 Minuten in H_2O gelegt. Dies ist gefolgt von einem Ätzschritt: 30 Sekunden in gepufferter Flußsäure²; und anschließendem Abspülen mit H_2O und Isopropanol. Abschließend werden die Substrate für 4 Stunden bei 1000°C in O_2 getempert. Durch diese Vorbehandlung erreicht man eine atomar glatte, TiO_2 terminierte Oberfläche des SrTiO_3 [78, 88]. Auf Grund des Fehlschliffs der Substrate gibt es Stufen auf der Substratoberfläche (siehe z.B. [88]), die Stufenhöhe beträgt hierbei genau eine Einheitszelle des Substrats.

Ist nun für ein Material das zweidimensionale Filmwachstum optimiert, so überträgt sich die Stufenstruktur der Substratoberfläche auf die Filmoberfläche. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 5.12 die AFM-Aufnahme der Oberfläche eines 79nm dicken Sr_2CrWO_6 Films gezeigt. Der Sr_2CrWO_6 Film wurde hierbei direkt auf SrTiO_3 gewachsen. Trotz der durch das Wachstum erhöhten Rauigkeit des Films ist selbst bei dieser großen Filmdicke die Terrassenstruktur der Oberfläche zu erkennen.

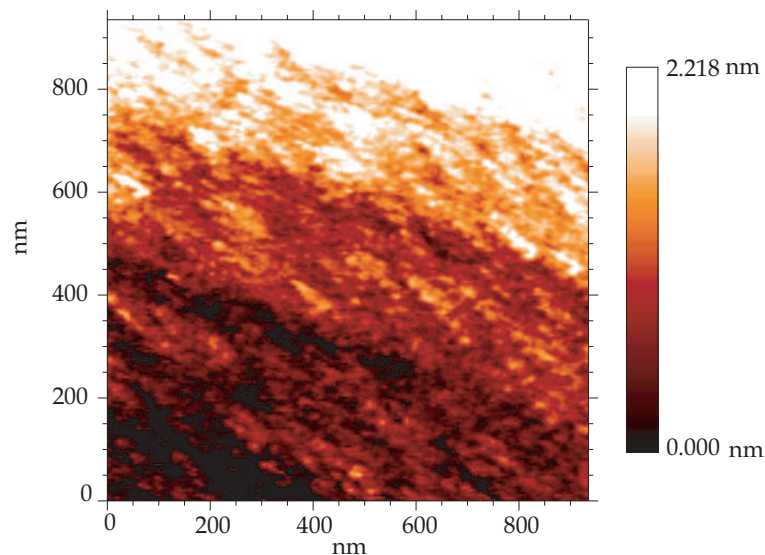


Abbildung 5.12: AFM Aufnahme eines 79nm dicken Sr_2CrWO_6 Films gewachsen auf SrTiO_3 . Auf Grund des optimierten zweidimensionalen Wachstums von Sr_2CrWO_6 erkennt man - trotz der großen Filmdicke - die Stufenkanten des Substrates. Bedingt durch das Wachstum des Films hat die Rauigkeit der Oberfläche - im Vergleich zu den atomar glatten Stufen des Substrats - zugenommen.

Wachstum von Sr_2CrWO_6 auf SrTiO_3

Um den Einfluß der NdGaO_3 Zwischenschicht auf das Wachstum und die kristalline Qualität der Sr_2CrWO_6 Filme zu untersuchen, erfolgte zunächst die Optimierung des Wachstums von Sr_2CrWO_6 auf SrTiO_3 . Durch die Wahl von geeigneten Parametern³ (siehe Tabelle 5.1 am Ende dieses Abschnittes) konnte ein stabiles Frank-Van-der-Merwe Wachstum der Filme erreicht werden. Die beobachteten RHEED-Intensitätsoszillationen sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

² mit NH_4F im Verhältnis 7:1 gepufferte HF der Firma Merck

³ Bedingt durch den Umstand, daß im Laufe dieser Arbeit mehrere Sr_2CrWO_6 Targets verwendet wurden, ergab sich - in Abhängigkeit vom Target - für die Prozeßatmosphäre einerseits Ar und andererseits Ar + $1\%\text{O}_2$ als optimale Einstellung. Eine Ursache hierfür kann eine Variation δ des Sauerstoffgehalts im Target ($\text{Sr}_2\text{CrWO}_{6-\delta}$) sein.

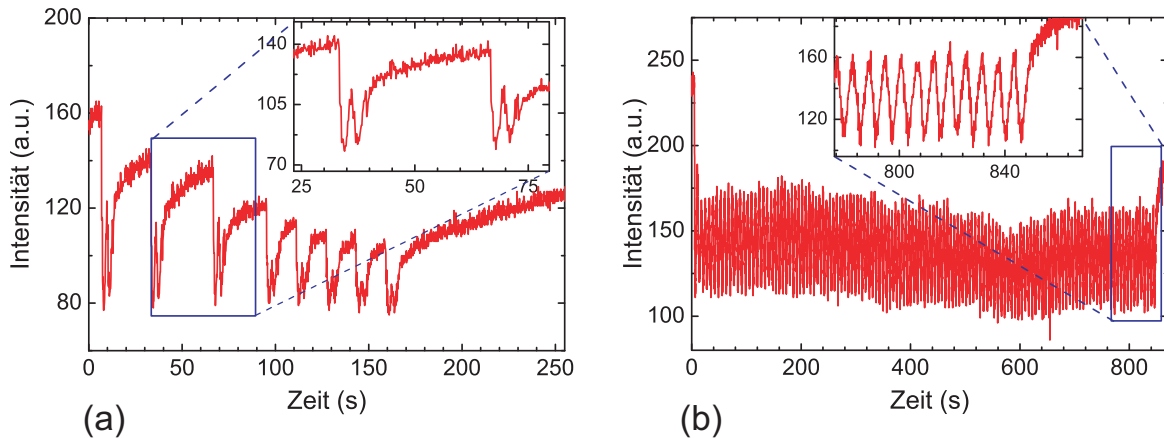


Abbildung 5.13: Untersuchung des Schichtwachstums von Sr_2CrWO_6 auf SrTiO_3 mit RHEED. Zwei RHEED Intensitätsoszillationen entsprechen hierbei dem Wachstum von einer Einheitszelle des Doppelperowskits. (a) Wachstum Einheitszelle für Einheitszelle. (b) Kontinuierliches Lagenwachstum über 1707 Laserpulse.

Hierbei ist zu beachten, daß eine RHEED-Oszillation dem Wachstum einer halben Einheitszelle des Doppelperowskits entspricht. Dies wurde mittels Röntgenreflektometrie-Messungen bestätigt. Bei dem in Abbildung 5.13(a) gezeigten Prozeß wurde das Filmwachstum jeweils nach 13 auf das Target abgegebenen Laserpulsen unterbrochen - die auf dem Substrat deponierte Materialmenge entsprach hierbei etwa einer Einheitszelle von Sr_2CrWO_6 . Die anschließende Pause von 30 Sekunden diente der Regeneration der Oberfläche. Die Intensität der RHEED-Oszillationen hat nach dem Wachstum von 8 Einheitszellen deutlich abgenommen, steigt aber während der anschließenden, längeren Regenerationsphase wieder an. Dies beruht darauf, daß hier $\sim 12,3$ Laserpulse dem Wachstum einer Einheitszelle entsprechen, d.h. die an der Probe abgeschiedene Materialmenge nach 13 Laserpulsen ist etwas mehr als für das Wachstum einer Einheitszelle benötigt. Dies führt zu einem vorübergehenden Anstieg der Oberflächenrauigkeit, welche sich allerdings durch eine verlängerte Regenerationsphase wieder verringert. In Abbildung 5.13(b) ist das kontinuierliche Lagenwachstum von Sr_2CrWO_6 über 1707 Laserpulse gezeigt. Dies entspricht dem Wachstum von 66 Einheitszellen, resp. einer Schicht von $\sim 52\text{nm}$ Dicke. Die gezeigten RHEED-Oszillationen sind ein Ausschnitt (Laserpuls 9193 bis 10901) aus dem Filmwachstum eines $\sim 1\mu\text{m}$ dicken Films - es ist also möglich, auch über eine große Filmdicke hinweg kontinuierlich im Frank-Van-der-Merwe Modus zu wachsen.

Wachstum von Sr_2CrWO_6 auf $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$

Die NdGaO_3 Zwischenschicht wurde bei einer Temperatur von 900°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $\sim 7 \cdot 10^{-2}\text{Torr}$ gewachsen. Die Energiedichte des Lasers auf dem Target ist im Vergleich mit der beim Doppelperowskit verwendeten erhöht, sie beträgt $2\text{J}/\text{cm}^2$ statt $1,3\text{J}/\text{cm}^2$. Die Laserfrequenz beträgt bei NdGaO_3 5Hz, resp. 8Hz; beide Frequenzen eignen sich zum Wachstum des Materials.

Die Gitterkonstanten von Bulk- NdGaO_3 sind $a = b = 5,4220\text{\AA}$, $c = 7,700\text{\AA}$. Die NdGaO_3 Einheitszelle wächst c -Achsen orientiert, allerdings in der $a - b$ Ebene um 45° gedreht, auf dem SrTiO_3 Substrat auf. Die Gitterfehlانpassung des Materials zum SrTiO_3 beträgt hierbei $\sim 1,9\%$. Um trotz dieser großen Gitterfehlانpassung eine homogen verspannte Zwischenschicht zu erhalten - damit das Sr_2CrWO_6 möglichst gering verspannt aufwächst - wird nur eine NdGaO_3 -Schicht der Dicke $\sim 7\text{nm}$ abgeschieden. Dies ist ausreichend um die isolierende

Eigenschaft des Substrates zu erhalten.

Im Gegensatz zu Sr_2CrWO_6 zeigt NdGaO_3 kein Frank-Van-der-Merwe Wachstum, und daher auch keine RHEED-Oszillationen. Die Schichtrauigkeit ist - gegenüber der in Abbildung 5.12 gezeigten - deutlich erhöht. Dies ist besonders gut in den HRTEM Aufnahmen zu sehen und wird daher in Abschnitt 5.4 eingehender diskutiert.

Nach dem Wachstum der NdGaO_3 Schicht erfolgt das Abkühlen der Probe auf 800°C . Sobald die Temperatur erreicht ist, folgt der Wechsel des Prozeßgases. Im Gegensatz zu den Schichten *ohne* Zwischenschicht erfolgt bei dem Wachstum von Sr_2CrWO_6 auf NdGaO_3 bereits nach 30 Laserpulsen (ca. 1 bis 2 Einheitszellen) ein erster Depositionsstop und damit eine Regenerationsphase der Oberfläche.

Auch bei dem Wachstum von Sr_2CrWO_6 auf NdGaO_3 kann man RHEED-Intensitätsoszillationen beobachten. Auf Grund der anfänglichen Oberflächenrauigkeit durch die Zwischenschicht ist die Amplitude zunächst klein, nimmt aber mit zunehmender Schichtdicke zu.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Parameter zum Wachstum der dünnen Schichten mit PLD. Anmerkung: Torr ist keine SI-Einheit. Es gilt: $10^5\text{Pa} = 1\text{bar} \approx 760\text{Torr}$.

| Material | Temperatur | Prozeßgas | Druck | Laserenergiedichte | Frequenz |
|----------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------|
| Sr_2CrWO_6 | 800°C | Ar | $\sim 3 \cdot 10^{-4}\text{Torr}$ | $1,3\text{J}/\text{cm}^2$ | 2Hz |
| | | Ar + 1% O_2 | $\sim 6 \cdot 10^{-4}\text{Torr}$ | | |
| NdGaO_3 | 900°C | O_2 | $\sim 7 \cdot 10^{-2}\text{Torr}$ | $2,0\text{J}/\text{cm}^2$ | 5Hz, 8Hz |

5.4 Strukturanalyse und Magnetische Charakterisierung

Nach dem Schichtwachstum erfolgt die Untersuchung der Struktur der Proben mit Röntgendiffraktometrie und -reflektometrie. Dies dient der Überprüfung der kristallinen Eigenschaften der Schichten. An einigen Proben wurde außerdem eine HRTEM-EDAX Analyse durchgeführt, um detailliertere Informationen über die Grenzfläche $\text{NdGaO}_3/\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$ zu erlangen. Abschließend folgte die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mit einem SQUID-Magnetometer.

5.4.1 Röntgenanalyse

Auf Grund der geringen Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Doppelperowskit wachsen die Filme - wie im Folgenden gezeigt - kohärent verspannt auf dem Substrat auf. Der Film übernimmt in der a-b Ebene die Gitterparameter des Substrats und weist eine tetragonale Verspannung auf. Wie in Abbildung 5.14 gezeigt, ist für Sr_2CrWO_6 im Vergleich zu der gebräuchlichen, kubischen Einheitszelle die tetragonale Einheitszelle in der a-b Ebene um 45° gedreht. Da der Film tetragonal verspannt aufwächst, bezieht sich im Folgenden die Indizierung der Sr_2CrWO_6 Röntgenreflexe auf die orange dargestellte, tetragonale Einheitszelle⁴.

Bei der Diffraktometrie wird mit einer Messung in (00 l) Richtung im Bereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 110^\circ$ untersucht, ob kristalline Fremdphasen vorliegen. Außerdem wird durch eine Rocking-Kurve am (004) Reflex die Mosaizität - und damit die kristalline Qualität - der Doppelperowskitfilme bestimmt.

⁴Der (404) Reflex in der tetragonalen Einheitszelle entspricht dem (444) Reflex in der kubischen Einheitszelle

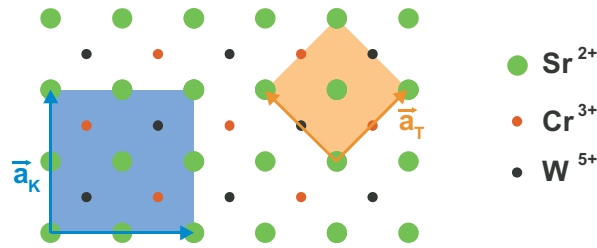


Abbildung 5.14: Projektion der a - b Ebene des Doppelperowskiten Sr_2CrWO_6 unter Vernachlässigung der Sauerstoffionen. Bei Sr_2CrWO_6 sind zwei Definitionen der Einheitszelle (EZ) gebräuchlich: die hier in blau eingezeichnete, kubische EZ (höchste Symmetrie) sowie die in orange dargestellte, tetragonale EZ. Bei der kubischen EZ gilt für die Gitterparameter $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c} = \vec{a}_K$. Bei der kleineren, tetragonalen EZ gilt $\vec{a} = \vec{b} = \vec{a}_T = \vec{a}_K/\sqrt{2}$ und $\vec{c} = \vec{a}_K$.

Durch die Untersuchung des (404) Filmreflexes läßt sich überprüfen, ob der Film in der $a - b$ Ebene orientiert aufwächst und die Gitterkonstanten des Substrates übernommen hat. Anschließend kann bei einem orientiert aufgewachsenen Film untersucht werden, ob auch der (101) Reflex auftritt. Dieser Reflex ist bedingt durch die konstruktive Interferenz der an den Cr-Ebenen (resp. W-Ebenen) reflektierten Röntgenstrahlung. Unordnung im Cr-W Untergitter führt zu destruktiver Interferenz, so daß die Intensität des - auch als *Ordnungsreflex* bezeichneten - (101) Reflexes ein Maß für die Ordnung des Cr-W Untergitters ist.

Die Röntgendiffraktometrie-messungen der Sr_2CrWO_6 Filme, gewachsen *ohne* NdGaO_3 Zwischenschicht auf SrTiO_3 , zeigen die hohe kristalline Qualität des Doppelperowskitfilms. In Abbildung 5.15(a) ist das (00 l) Röntgenspektrum eines 150nm dicken Sr_2CrWO_6 Films gezeigt. In dem Spektrum sind nur die (001),(002),(003) und (004) Substratreflexe und - bei jeweils kleineren Winkeln - neben den Substratreflexen die zugehörigen (00 l) Filmreflexe zu beobachten. In Abbildung 5.15(b) ist der Bereich um den SrTiO_3 (002) und den Sr_2CrWO_6 (004) Reflex vergrößert dargestellt. Neben dem Filmreflex sind Laue-Oszillationen zu erkennen. Dies zeigt, daß Sr_2CrWO_6 über eine große Schichtdicke kohärent verspannt auf dem Substrat aufwächst. Die Länge der c -Achse variiert leicht von Probe zu Probe, es ergibt sich im Mittel $\bar{c} = (0,791 \pm 0,002)\text{nm}$. Dies kann bedingt sein durch eine mögliche Variation δ des Sauerstoffgehaltes der Filme, $\text{Sr}_2\text{CrWO}_{6-\delta}$.

Das epitaktische Wachstum des Films auf dem Substrat wird durch die in Abbildung 5.15(c) dargestellte Röntgenkurve des SrTiO_3 (222) und des Sr_2CrWO_6 (404) Reflexes gezeigt. Das Sr_2CrWO_6 wächst entlang der durch das Substrat vorgegebenen Kristallachsen auf und übernimmt in der Ebene dessen Gitterparameter. Es ergibt sich $a = b = 5,523\text{\AA}$.

Die Mosaizität eines Films ist ein weiteres Kriterium für dessen kristalline Qualität. Als Maß für die Mosaizität der Filme wurde die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve um den (004) Filmreflex bestimmt. Bei den Sr_2CrWO_6 Filmen beträgt die FWHM der Rockingkurve in der Regel $\text{FWHM} \sim 0,02^\circ - 0,035^\circ$. Hierbei sei angemerkt, daß Rockingkurvenbreiten von bis zu $\text{FWHM} = 0,016^\circ$ erreicht wurden - dieser Wert ist nahe am Bereich der Rockingkurvenbreite der Substrate ($\sim 0,01^\circ$). Die Rockingkurve des in Abbildung 5.15 gezeigten Films ist in Abbildung 5.16(a) dargestellt.

Abbildung 5.17 zeigt die Röntgendiffraktometrieuntersuchung einer Sr_2CrWO_6 (33nm)/ NdGaO_3 (7nm)/ SrTiO_3 Probe. In Abb. 5.17(a) ist das in (00 l) Richtung gemessene Röntgenspektrum dargestellt. Wie auch schon bei den Proben *ohne* Zwischenschicht treten auch hier keine kristallinen Fremdphasen auf.

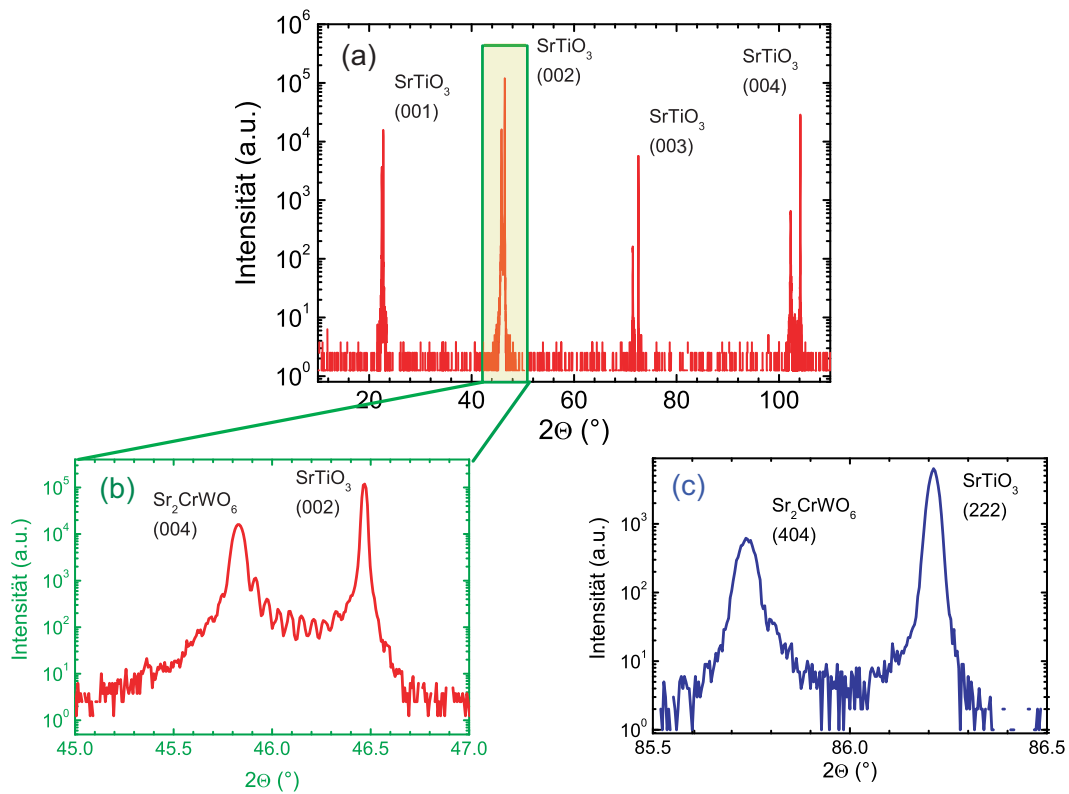


Abbildung 5.15: Röntgendiffraktometrie-Messung einer Sr_2CrWO_6 (150nm)/ SrTiO_3 Probe. (a) Das (00 l) Röntgenspektrum zeigt keine Fremdphasen. (b) Ausschnitt der in (a) gezeigten Daten im Bereich $45^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$. Beim (004) Sr_2CrWO_6 Filmreflex sind Laueoszillationen zu sehen. (c) Vergrößerte Darstellung der Messung in Richtung des (222) SrTiO_3 und des (404) Sr_2CrWO_6 Reflexes.

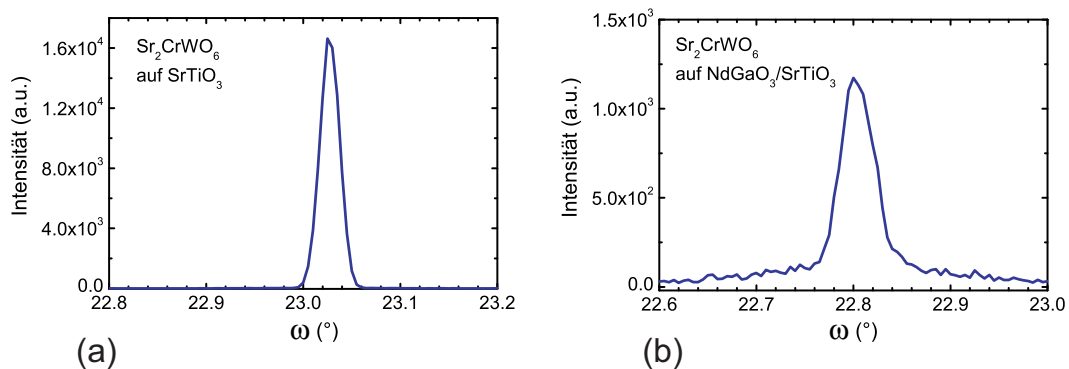


Abbildung 5.16: (a) Rockingkurve des (004) Reflexes des in Abbildung 5.15 diskutierten Sr_2CrWO_6 Films gewachsen auf SrTiO_3 . Die Halbwertsbreite beträgt $\text{FWHM} = 0,024^\circ$. (b) Rockingkurve des (004) Reflexes eines Sr_2CrWO_6 Films gewachsen auf $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$. Die Halbwertsbreite beträgt $\text{FWHM} = 0,044^\circ$. Die Röntgenspektren dieser Probe sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Der deutliche Intensitätsunterschied der beiden Rockingkurven beruht auf dem Dickenunterschied ((a) 150nm, (b) 33nm) der Proben. Der Unterschied in der Position des Maximums ergibt sich aus der unterschiedlichen Verkippung der Proben beim Einbau, ε_a , ε_b , wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben.

Zunächst sei die 7nm dicke NdGaO_3 Zwischenschicht betrachtet. Diese wächst, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, um 45° gedreht auf dem SrTiO_3 Substrat auf. Die $a - b$ Achsen der NdGaO_3 Einheitszelle sind somit parallel zu denen der tetragonalen Einheitszelle von Sr_2CrWO_6 . Die Signatur der NdGaO_3 Zwischenschicht ist in Abb. 5.17(a),(b) als Schulter der SrTiO_3 Substratreflexe zu höheren Winkeln zu erkennen. Auf die Diskussion der Untersuchung von isolierenden NdGaO_3 Einzelschichten unterschiedlicher Dicke, gewachsen auf SrTiO_3 , soll hier allerdings nicht weiter eingegangen werden, für Details siehe [16].

In Abbildung 5.17(b) ist die Vergrößerung des Bereiches um den Sr_2CrWO_6 (004) Reflex dargestellt. Beim Filmreflex sind Laue-Oszillationen zu sehen, somit ist der 33nm dicke Sr_2CrWO_6 Film kohärent verspannt aufgewachsen. Die Länge der c -Achse⁵ ergibt sich im Mittel zu $\bar{c} = (0,794 \pm 0,002)\text{nm}$. Die in Abbildung 5.17(c) dargestellte Kurve zeigt das epitaktische Wachstum des Doppelperowskiten. In dem Graphen ist die Messung des (404) Filmreflexes zusammen mit dem (222) Substratreflex zu sehen. Der Sr_2CrWO_6 Film wächst auch auf der NdGaO_3 Zwischenschicht entlang der durch das Substrat vorgegebenen Kristallachsen auf und übernimmt in der Ebene dessen Gitterparameter $a = b = 5,523\text{\AA}$.

Die Mosaizität des Sr_2CrWO_6 Films ist im Vergleich zu den direkt auf SrTiO_3 gewachsenen Proben erhöht. Die Halbwertsbreite der Rockingkurven beträgt $\text{FWHM} \geq 0,04^\circ$. Die in

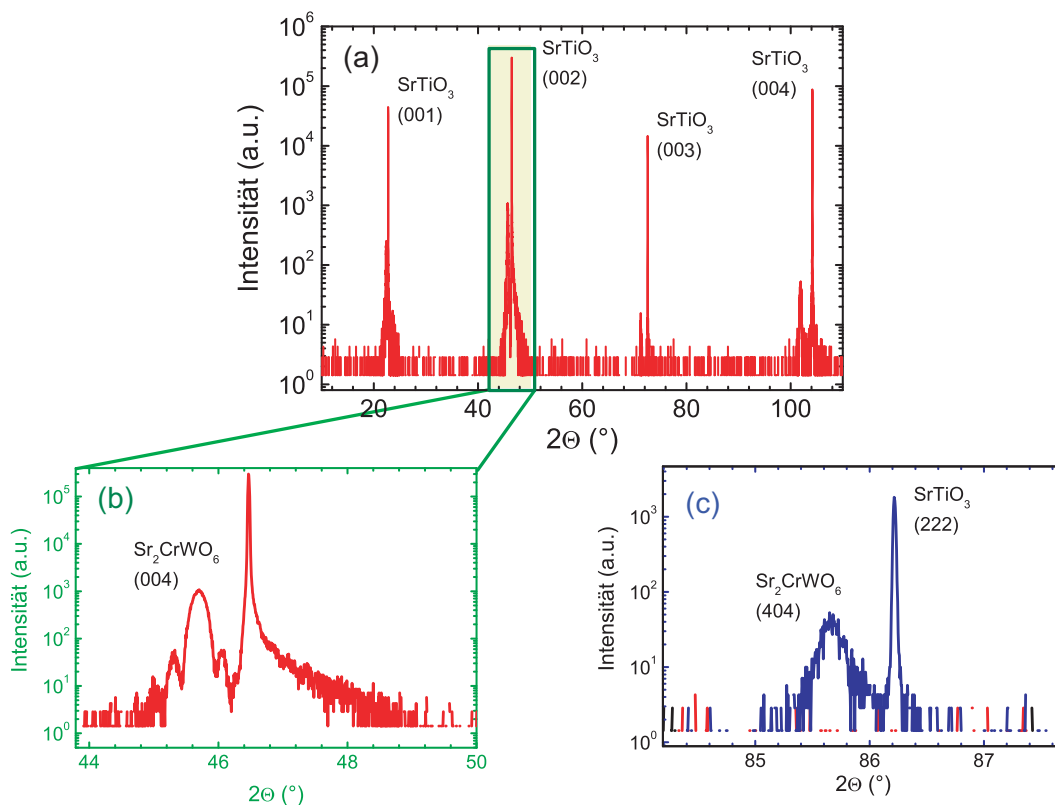


Abbildung 5.17: Röntgendiffraktometrie-Messung einer Sr_2CrWO_6 (33nm)/ NdGaO_3 (7nm)/ SrTiO_3 Probe. (a) Das Röntgenspektrum gemessen entlang der (00 l) Richtung zeigt keine Fremdphasen. (b) Vergrößerung der in (a) gezeigten Daten im Bereich $44^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. Beim (004) Sr_2CrWO_6 Filmreflex sind Laueoszillationen zu sehen. Die dünne NdGaO_3 Zwischenschicht verursacht die Verbreiterung des Substratreflexes zu höheren Winkeln. (c) Vergrößerte Darstellung der Messung in Richtung des (222) SrTiO_3 und des (404) Sr_2CrWO_6 Reflexes.

⁵An dieser Stelle sei angemerkt, daß keine Korrelation zwischen der Länge der c -Achse und dem in Abschnitt 5.5 diskutierten Transportverhalten auftritt.

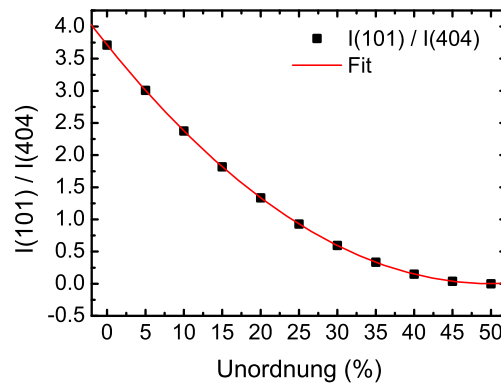


Abbildung 5.18: Simulation des Verhältnisses der Intensitäten der (101) und (404) Röntgenreflexe von Sr_2CrWO_6 in Abhängigkeit von der Unordnung auf den Cr-W Untergitterplätzen. Die mit *Fit* bezeichnete Kurve durch die Datenpunkte dient lediglich der Veranschaulichung der Abhängigkeit der normierten Intensität $I(101)/I(404)$ von der Unordnung.

Abb. 5.16(b) gezeigte Rockingkurve eines Sr_2CrWO_6 Films hat $\text{FWHM} = 0,044^\circ$. Man sieht - im Vergleich zu den in Abb. 5.16(a) gezeigten Daten einer Probe ohne Zwischenschicht - einen stärkeren Untergrund. Die erhöhte Mosaizität ist auf das Wachstum des Doppelperowskiten auf der rauhen NdGaO_3 Oberfläche zurückzuführen.

Mit dem Simulationsprogramm *PowderCell* (Version 2.4) wurde das Röntgenspektrum des Doppelperowskiten für verschiedene Grade an Unordnung im Cr-W Untergitter simuliert (siehe Abb. 5.18). Bei dem Vergleich der Intensitäten der simulierten (404) und (101) Röntgenreflexe ergab sich, daß bei Filmen der Dicke 30-50nm die Unordnung kleiner als 40% sein muß, um für den (101) Reflex bei der Messung ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu haben. Da in den Röntgenspektren der (101) Ordnungsreflex nicht auftrat, ist davon auszugehen, daß die Unordnung im Cr-W Untergitter mindestens 40% beträgt.

Im Gegensatz zu Venimadhav et al. [163] wurde keine Abhängigkeit der Cr/W Untergitterordnung von der verwendeten Prozeßatmosphäre beobachtet.

Die Schichtdickenbestimmung erfolgte bei den Doppelperowskitfilmen zum einen über die Auswertung der RHEED-Intensitätsoszillationen und zum anderen durch die Auswertung der Reflektometriemessung. In Abbildung 5.19 sind die Reflektometriedaten der in Abbildung

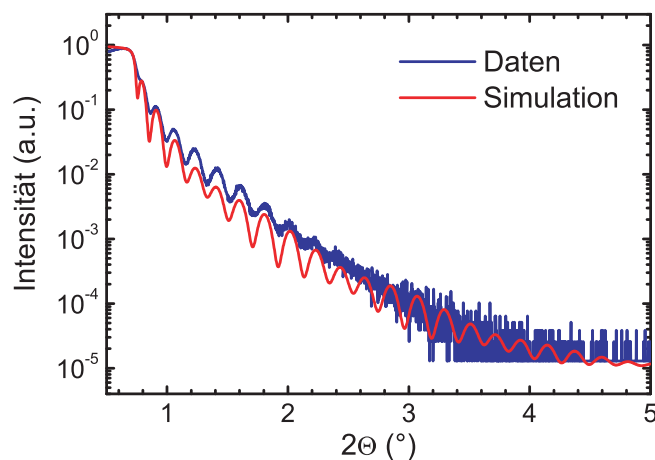


Abbildung 5.19: Röntgenreflektometrie-Messung der in Abb. 5.17 gezeigten $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ Probe. Die Daten sind in blau eingezeichnet, die Schichtdickensimulationskurve in rot.

5.17 gezeigten Probe (blaue Kurve) und die Simulation (rote Kurve) dieser Daten gezeigt. Die Simulation wurde mit dem Programm *Leptos* (Version 1.07) von Bruker-AXS durchgeführt. Aus der Simulation ergibt sich für NdGaO_3 eine Schichtdicke von $\sim 7\text{nm}$; dieser Wert wurde von den im Anschluß diskutierten HRTEM Untersuchungen an dieser Probe bestätigt. Die Filmdicke von Sr_2CrWO_6 beträgt 33nm , dies ist vergleichbar mit der aus RHEED bestimmten Schichtdicke von 36nm .

5.4.2 HRTEM-EDAX Untersuchung

Die Untersuchungen mit HRTEM erbrachten weitere Erkenntnisse über die kristalline Struktur - insbesondere für die Region der Grenzfläche $\text{NdGaO}_3/\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$. Eine zentrale Fragestellung bei den HRTEM-EDAX Messungen war außerdem die orts aufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe. Hierbei ist besonders das Cr:W Verhältnis von Interesse, da eine Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Materials beeinflussen. Dies wurde kürzlich für polykristalline $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ Proben mit $x = 0, 1/3$ gezeigt [39]. Wie in Abbildung 5.20(a) dargestellt, ergab sich für das Cr:W Verhältnis in der Doppelperowskitschicht 1:1.

Bemerkenswert an diesem Graphen ist ebenfalls die Verteilung des Nd. Ein scharfer Anstieg von Nd in Verbindung mit dem Abfall von Sr zeigt einen definierten Übergang an der Substrat-Zwischenschicht Grenzfläche. Die Grenzfläche der NdGaO_3 Zwischenschicht zu Sr_2CrWO_6 ist im Gegensatz dazu nicht so eindeutig zu sehen, der Nd Anteil zeigt eine Schulter. Dies ist zum einen bedingt durch die rauhe Oberfläche des NdGaO_3 Films, die auch deutlich in dem HRTEM Bild in Abbildung 5.20(b) zu sehen ist. Die Grenzfläche zwischen dem Doppelperowskit und der Zwischenschicht ist unregelmäßig, wie auch schon die Analyse des RHEED Bildes während des Wachstums zeigte. Auf Grund des nicht klar definierten Überganges von NdGaO_3 zu Sr_2CrWO_6 kann zum anderen nicht ausgeschlossen werden, daß etwas Nd in den Doppelperowskitfilm hineindiffundiert ist. Eine Dotierung mit Nd wäre gleichbedeutend mit einer Elektronendotierung von Sr_2CrWO_6 . An Hand der vorliegenden

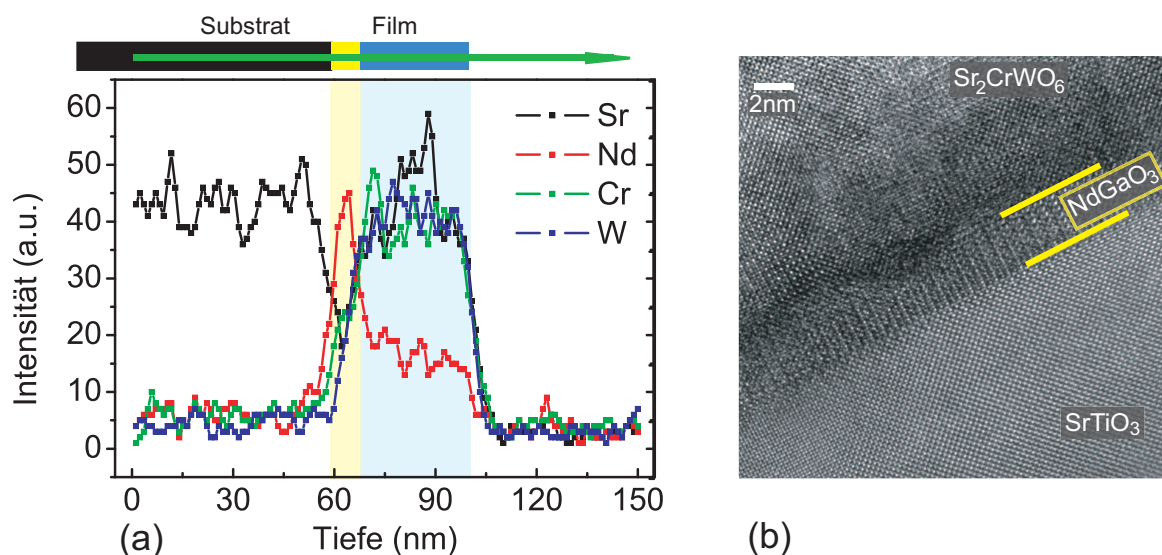


Abbildung 5.20: EDAX und HRTEM Messungen an $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ Schichten. (a) EDAX Analyse. Die Messung verläuft senkrecht zu den Grenzflächen (angedeutet durch den grünen Pfeil). Der Bereich der Zwischenschicht ist gelb und der der Doppelperowskitschicht blau hinterlegt. (b) HRTEM Bild. Der Bereich der NdGaO_3 Zwischenschicht ist durch gelbe Linien angedeutet. [148]

Daten kann dieser Punkt nicht abschließend geklärt werden, dafür sind weitere Messungen - mit höherer Auflösung und geringerem Signal-Rausch-Verhältnis - notwendig.

Für Sr_2CrWO_6 bestätigt sich aus der HRTEM Aufnahme das Ergebnis der Röntgendiffraktometrie. Der Film wächst geordnet und kristallin auf - trotz der unebenen Ausgangsoberfläche für den Doppelperowskitfilm.

5.4.3 Magnetische Charakterisierung

Neben den strukturellen Eigenschaften der Proben soll im Folgenden auch deren magnetische Charakteristik diskutiert werden. Die mit dem SQUID Magnetometer gemessenen Daten umfassen zum einen die Temperatur- und zum anderen die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung. Das angelegte Magnetfeld war während den Messungen parallel zur Probenoberfläche und der kubischen Kristallachse des Substrates orientiert.

Die Magnetisierungsdaten, also die Magnetfeld- und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $M(H)$ und $M(T)$, eines Sr_2CrWO_6 Films gewachsen auf $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ sind in Abbildung 5.21 gezeigt. Bei den $M(H)$ Kurven (Abb. 5.21(a)) wurde das diamagnetische Moment des Substrates subtrahiert, unter der Annahme, daß der Film oberhalb von $\mu_0 H = 4\text{T}$ seine Sättigungsmagnetisierung erreicht hat. Die Sättigungsmagnetisierung schwankt in Abhängigkeit von der Probe, es wurden bei 300K bis zu $M_S = 0,34\mu_B/\text{f.u.}$ erreicht. Diese Schwankung in der Sättigungsmagnetisierung bei ungeordneten Sr_2CrWO_6 Filmen auf SrTiO_3 wurde bereits in [118] beobachtet. Ebenso ist von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen bekannt [135], daß Unordnungs- und Verspannungseffekte die Sättigungsmagnetisierung beeinflussen. Die bei den hier diskutierten Filmen erreichte Sättigungsmagnetisierung ist deutlich geringer als bei der im vorangegangenen Kapitel 3 diskutierten polykristallinen Bulk-Probe. Diese zeigt bei 300K eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 0,65\mu_B/\text{f.u.}$, allerdings liegt bei der Bulk-Probe nur 24% Unordnung vor. Die beiden zu Beginn dieses Kapitels diskutierten Filme, welche eine Untergitterordnung aufweisen, (die Autoren berichten von 60 – 65% Ordnung, was in der hier verwendeten Konvention einer Untergitterunordnung von 20 – 17,5% entspricht) zeigen bei $T = 30\text{K}$ eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 0,8\mu_B/\text{f.u.}$ (auf LaAlO_3 ge-

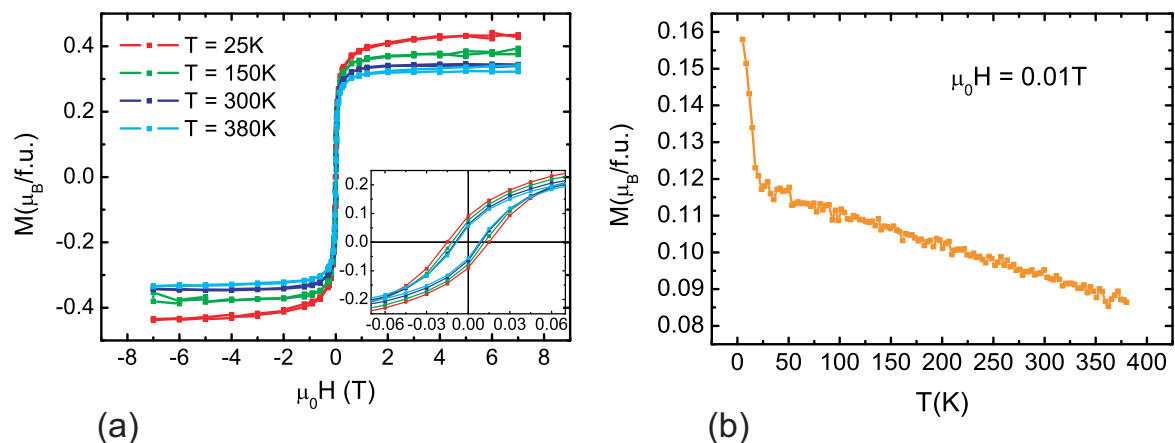


Abbildung 5.21: Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Sr_2CrWO_6 gewachsen auf $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$. (a) $M(H)$ Kurven für die Temperaturen 25K, 150K und 380K. Im rechten unteren Quadranten des Graphen ist der Bereich kleiner Felder vergrößert dargestellt. (b) $M(T)$ Kurve gemessen bei $\mu_0 H = 0,01\text{T}$. Die Curie-Temperatur von Sr_2CrWO_6 liegt oberhalb von 400K. Der starke Anstieg zu tiefen Temperaturen ist durch den Beitrag von paramagnetischen Verunreinigungen im Substrat bedingt. Aus diesem Grund sind in (a) $M(H)$ Kurven für $T \geq 25\text{K}$ gezeigt.

wachsen) respektive $M_S = 1,0\mu_B/\text{f.u.}$ (auf SrTiO_3 gewachsen) [163].

In Abbildung 5.21(b) sind die $M(T)$ Daten der Probe gezeigt. Trotz der hohen Unordnung in dem Cr/W Untergitter der Doppelperowskitfilme ergibt sich ein T_C oberhalb des zugänglichen Bereiches von 400K. Der Anstieg der Kurve zu tiefen Temperaturen hin beruht auf paramagnetischen Verunreinigungen im Substrat - diese Signatur zeigt sich auch bei $M(T)$ Daten von Substraten *ohne* Film. Im Vergleich dazu zeigen die von Venimadhav et al. [163] diskutierten, geordneten Filme ein T_C von 470K (auf LaAlO_3) respektive 500K (auf SrTiO_3). Dieser Wert liegt oberhalb von dem von Bulk Proben, $T_C = 443\text{K}$ (siehe Kapitel 3).

5.5 Magnetotransport

Durch die Implementierung der NdGaO_3 Zwischenschicht war es möglich, die Magnetotransporteigenschaften von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen (Schichtdicke zwischen 30nm und 40nm) zu untersuchen. Vor den Transportmessungen wurde zunächst die isolierende Eigenschaft der Substrate überprüft, um einen Einfluß dieser auf die Messung ausschließen zu können. Hierbei wurde der elektrische Widerstand zwischen zwei nebeneinander auf die Probe strukturierten Meßbrücken untersucht, da um die jeweilige Brücke der Film bis zum Substrat weggeätzt ist und somit der Strompfad von Brücke-zu-Brücke durch das Substrat führen muß. Bei den hier diskutierten Proben lag der Widerstand R_{BtB} in der Regel oberhalb von $10^7\Omega$ und ist daher zumindest etwa drei Größenordnungen höher als der Widerstand R_{Film} der metallischen Filme⁶. Nur bei einer der metallischen Proben galt $R_{BtB}(5\text{K}) \sim 8\text{M}\Omega$ und $R_{BtB}(300\text{K}) \sim 1,4\text{M}\Omega$.

Im Vergleich dazu ergab die Untersuchung der zu Beginn dieses Kapitels in Abbildung 5.3 gezeigten Probe *ohne* NdGaO_3 Zwischenschicht einen Widerstand durch das Substrat $< 40\Omega$ [122].

Ebenso ist der spezifische Widerstand des auf LaAlO_3 gewachsenen, metallischen Sr_2CrWO_6 Films von Venimadhav et al. [163] von der gleichen Größenordnung wie der, der in diesem Abschnitt diskutierten, metallischen Filme.

Der Einfluß des Substrates auf die Messungen wird somit im Folgenden als vernachlässigbar betrachtet.

Die Untersuchung der Magnetotransport-Eigenschaften von Sr_2CrWO_6 Filmen umfaßt die Messung der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes, ebenso wie die des Hall-Effektes.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes⁷ $\rho(T)$, fand ohne ein angelegtes magnetisches Feld statt. Diese Messung ergibt erste Erkenntnisse über das Widerstandsverhalten der Proben im Temperaturbereich von $\sim 5 - 320\text{K}$.

Daraufhin folgte die Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes, $R(H)$, und damit des MR-Effektes. Dies erfolgte durch ein Zykeln der Probe im magnetischen Feld von $14\text{T} \rightarrow -14\text{T} \rightarrow 14\text{T}$ mit einer Rate von $1\text{T}/\text{min}$. Die Probentemperatur wurde währenddessen konstant⁸ gehalten. Um den Einfluß der Temperatur auf die Größe und die Feldabhängigkeit des MR-Effektes beobachten zu können, erfolgten Messungen von $R(H)$ bei 13 Temperaturen zwischen 5K und 300K im Abstand von 25K. Bei einigen Proben wurden im Bereich $T < 110\text{K}$ zur detaillierteren Analyse bei weiteren Temperaturen $R(H)$ Messungen durch-

⁶hierbei ist zu beachten, daß der Abstand zwischen den Brücken um den Faktor $\sim 3 - 4$ größer ist als über eine Brücke

⁷ $\rho \equiv R \cdot \frac{bd}{l} = \frac{U}{I} \cdot \frac{bd}{l}$. Hierbei bezeichnet R den elektrischen Widerstand, I den Probenstrom und U die zwischen den Kontakten im Abstand l abfallende Spannung. b ist die Breite des Meßsteiges und d die Dicke des Sr_2CrWO_6 Films.

⁸Die Abweichung der am Probenstab bestimmten Temperatur ist in der Regel kleiner als $\Delta T = 0,02\text{K}$

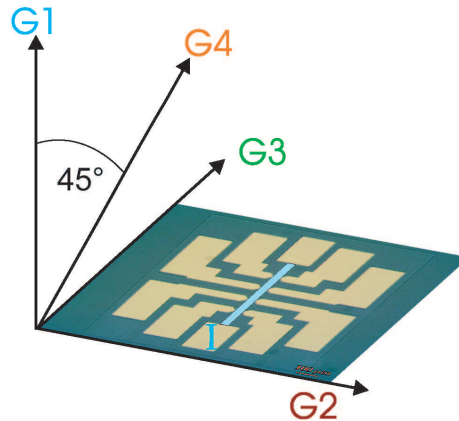


Abbildung 5.22: Verwendete Meßbrücke und -geometrien bei den $R(H)$ Messungen. Der Meßsteg - hier blau eingezeichnet - hat eine Breite von $45\mu\text{m}$. Zu jeder Seite des Meßsteges befinden sich vier Spannungsabgriffe, der Abstand von zwei nebeneinanderliegenden Abgriffen beträgt $125\mu\text{m}$. Die Orientierung des magnetischen Feldes ist durch die Pfeile symbolisiert. G1 entspricht der Hallgeometrie - das Feld steht parallel zur Oberflächennormalen. Bei G2 liegt das Feld in der Probenebene, der Winkel zwischen dem Feld und dem Strompfad beträgt $\phi = 90^\circ$. Bei G3 ist das Magnetfeld in der Probenebene, entlang des Strompfades ($\phi = 0^\circ$) orientiert. Bei der vierten Geometrie, G4, beträgt der Winkel zwischen dem Feld und der Oberflächennormalen 45° .

geführt. Neben der Analyse der Temperaturabhängigkeit des MR-Effektes wurde auch dessen Abhängigkeit von der Orientierung der Probe bezüglich des magnetischen Feldes untersucht. Die vier verschiedenen Meßgeometrien sind schematisch in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Pfeile deuten hierbei die Orientierung des magnetischen Feldes bezüglich der Probe und des Strompfades an. Um die Probe in eine andere Meßgeometrie zu drehen, erfolgte nach dem Abschluß der Messungen in einer Geometrie der Ausbau der Probe aus dem Kryosystem und deren Umbau in die nächste Geometrie. Um zu überprüfen, daß es beim Umbau nicht zu einer Beschädigung der Probe gekommen war, wurde auch in der neuen Geometrie ein $R(T)$ im Nullfeld gemessen.

In der Geometrie G1, bei einem parallel zur Oberflächennormalen orientierten magnetischen Feld, wurde außerdem die Magnetfeldabhängigkeit des transversalen Widerstandes gemessen - der *Hall-Effekt*. Der Hall-Effekt beruht auf der Ablenkung der im Magnetfeld entlang des Strompfades bewegten Ladungsträger auf Grund der Lorentz-Kraft⁹. Die Ladungsträger werden in G1 in der Probenebene transversal zum Strompfad abgelenkt und es ergibt sich eine transversale Potentialdifferenz. Sobald diese transversale Potentialdifferenz (Hall-Spannung U_H) den Einfluß der Lorentz-Kraft auf die Ladungsträger kompensiert, ist das System im Gleichgewicht. Für den spezifischen Hallwiderstand gilt:

$$\rho_{\text{Hall}} = \frac{U_H}{I}d = R_H B,$$

mit dem Probenstrom I , deren Dicke d , der magnetischen Flußdichte B und dem Hallkoeffizienten R_H . In Abhängigkeit davon, ob zum Transport ein oder mehrere Ladungsträgerarten beitragen, hat R_H eine komplizierte Form. Nur im Einband-Modell gilt $R_H = 1/(ne)$ mit der Anzahl n der Ladungsträger und ihrer Ladung e (für Details siehe z.B. [59]).

Auf Grund der endlichen Breite der Spannungsabgriffe enthalten die Hall-Effekt Messungen einen parasitären Anteil des Längswiderstandes $R(H)$. Um diesen Beitrag eliminieren zu

⁹ $\vec{F}_{\text{Lorentz}} = Q(\vec{v} \times \vec{B})$ mit der Ladung Q , der Geschwindigkeit der Ladung \vec{v} und der magnetischen Flußdichte \vec{B} [153].

können, wurde der transversale Widerstand - analog zu den Messungen von $R(H)$ - im gesamten Feldintervall $\pm 14\text{T}$ gemessen. Da für den Längswiderstand $R(\mu_0 H) = R(-\mu_0 H)$ und für den Hall-Widerstand $R_{\text{Hall}}(\mu_0 H) = -R_{\text{Hall}}(-\mu_0 H)$ gilt, kann durch Differenzbildung der Meßwerte bei positiven und negativen Feldern der Anteil des parasitären Längswiderstandes eliminiert werden. Die in Abschnitt 5.5.1 diskutierten Hall-Daten sind bereits um den Anteil des Längswiderstandes bereinigt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis noch zu verbessern, wurde zusätzlich zuvor der Mittelwert aus den Messungen von $\mu_0 H(14\text{T} \rightarrow -14\text{T})$ und $\mu_0 H(-14\text{T} \rightarrow 14\text{T})$ gebildet.

Die Ergebnisse der Magnetotransportmessungen werden im folgenden Abschnitt 5.5.1 vorgestellt. Anschließend folgt der Vergleich der Daten mit den Vorhersagen der in Kapitel 4 beschriebenen Transportmodelle in Abschnitt 5.5.2 und eine Diskussion der Resultate in Abschnitt 5.5.3.

5.5.1 Transportdaten

Ähnlich wie bei dem zu Beginn dieses Kapitels diskutierten Doppelperowskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ und den Messungen an dem geordneten und dem ungeordneten Sr_2CrWO_6 Film auf LaAlO_3 , treten auch bei den hier untersuchten Sr_2CrWO_6 Filmen zwei Gruppen von Proben mit sehr unterschiedlichen Transporteigenschaften auf. Dies wird bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Sr_2CrWO_6 Filmen in Abbildung 5.23 deutlich. In Abb. 5.23a(1) ist das Transportverhalten von je einer Probe der beiden Gruppen gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die in grün gezeichneten Daten in Abb. 5.23(b) nochmal auf einer nicht-logarithmischen Skala dargestellt.

Im Folgenden richtet sich die Bezeichnung einer Probe nach ihrem $\rho(T)$ Verhalten.

Bei einer *VRH-Probe* (VRH steht für *Variable Range Hopping*) steigt der Widerstand über den gesamten Temperaturbereich mit fallender Temperatur an (orange Kurve). Allerdings zeigten nur zwei der untersuchten Proben ein VRH-Verhalten. Bemerkenswert an den in Abb.

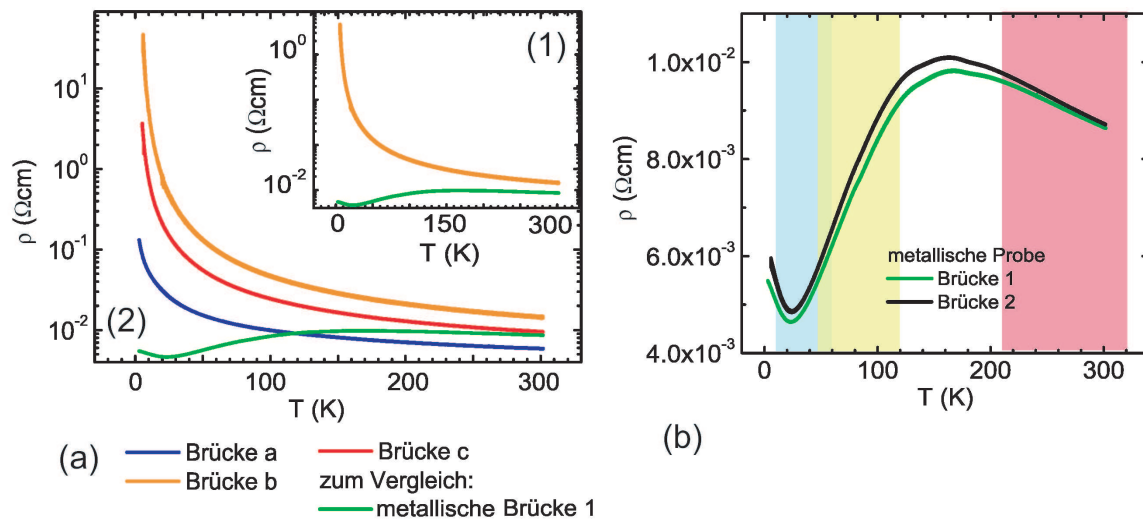


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Sr_2CrWO_6 Filmen. (a) Teilbild (1): $\rho(T)$ einer *VRH-Probe* (orange) und einer *metallischen Probe* (grün). Teilbild (2): Der gleiche Graph wie in Teilbild (1), jedoch mit zusätzlichen Daten von weiteren VRH-Meßbrücken - gemessen auf der gleichen Probe. (b) $\rho(T)$ von zwei Meßbrücken auf einer *metallischen Probe*. Die drei Bereiche, welche in Abschnitt 5.5.2 im Detail betrachtet werden, sind farblich markiert.

5.23a(1) gezeigten VRH-Daten ist, daß weitere Meßbrücken auf der gleichen Probe einen deutlich geringeren Widerstandsanstieg zu tiefen Temperaturen hin aufweisen. Ein Vergleich der in Abb. 5.23a(1) gezeigten Daten mit denen der beiden zusätzlichen Meßbrücken (Brücken a und c) ist in Teilbild 5.23a(2) dargestellt. Bei tiefen Temperaturen beträgt der Unterschied zwischen den spezifischen Widerständen der Brücken a und b bis zu mehr als zwei Größenordnungen. Dies zeigt deutlich die räumlich inhomogene Widerstandscharakteristik dieser VRH-Probe. Die auf der zweiten VRH-Probe untersuchte Meßbrücke zeigte ein zu Brücke a ähnliches Verhalten.

Bei einer *metallischen Probe* (grüne Kurve) ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, wie aus Abb. 5.23(a) und (b) ersichtlich, ungleich komplexer. Charakteristisch für diese Proben ist ein Widerstandsminimum bei $T_{Rmin} \sim 26K$ und ein Maximum bei $T_{Rmax} \sim 165K$. Im mittleren Temperaturbereich $T_{Rmin} < T < T_{Rmax}$ steigt der Widerstand mit steigender Temperatur an - daher die Bezeichnung *metallische Proben* - wohingegen sowohl bei tiefen Temperaturen $T < T_{Rmin}$ als auch bei hohen Temperaturen $T > T_{Rmax}$ der Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt. Im Gegensatz zu den VRH-Proben wurde bei auf der gleichen Probe befindlichen Meßbrücken immer ein ähnliches Transportverhalten beobachtet, wie in Abb. 5.23(b) gezeigt. Auch von Probe zu Probe ergaben sich keine großen Änderungen, der spezifische Widerstand der metallischen Proben variiert im Temperaturbereich 5 – 320K zwischen $[\rho_{Min}, \rho_{Max}] = [4,7 \cdot 10^{-3}, 1,8 \cdot 10^{-2}] \Omega cm$.

MR-Effekt

Nicht nur bei der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, sondern auch bei dessen Verhalten in einem angelegten Magnetfeld unterscheiden sich die VRH-Proben deutlich von den metallischen Proben.

Bei den VRH-Proben zeigen die beiden bei tiefen Temperaturen hochresistiven Brücken b und c ein qualitativ gleiches MR-Verhalten. Dies gilt ebenso für die Brücke a und die auf der zweiten VRH-Probe untersuchte Meßbrücke. Daher konzentriert sich die Diskussion im Folgenden auf die Daten der Brücken a und c.

In Abbildung 5.24(a) ist der MR-Effekt, $MR(H) = (R(H) - R(0T))/R(0T)$, der Brücke c für acht Temperaturen zwischen 15K und 300K aufgetragen. Das magnetische Feld war bei den Messungen parallel zur Probennormalen orientiert (G1). Für alle Temperaturen ergibt

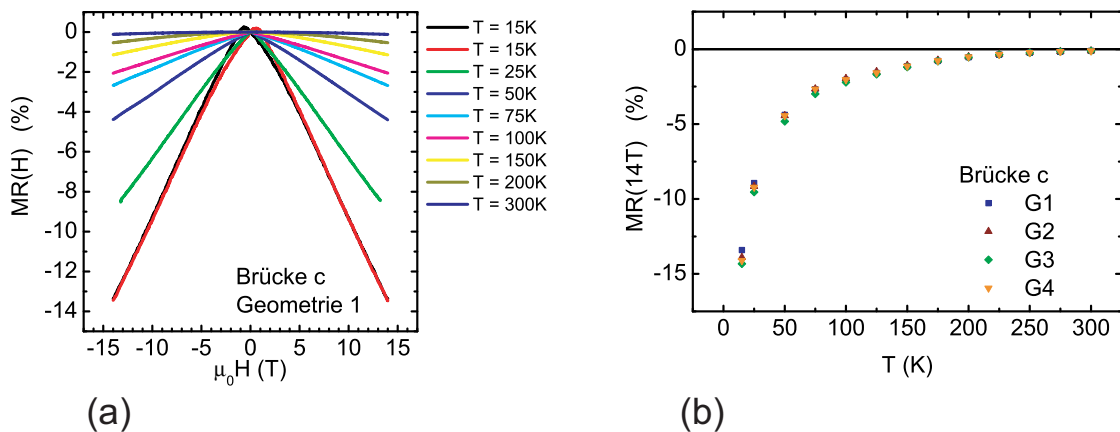


Abbildung 5.24: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes der VRH-Brücke c. (a) $MR(H) = (R(H) - R(0T))/R(0T)$ bei acht Temperaturen. Für $T = 15K$ sind beide Kurven gezeigt: $14T \rightarrow -14T$ (schwarz) und $-14T \rightarrow 14T$ (rot). (b) $MR(14T)$, der Wert des MR bei $\mu_0 H = 14T$, aufgetragen gegenüber der Temperatur.

sich ein negativer MR-Effekt, dessen Betrag mit steigender Temperatur abnimmt. Da bei $T = 15\text{K}$ eine deutliche Hysterese auftritt, sind für diese Temperatur beide Meßkurven gezeigt: in schwarz für die Feldänderung $\mu_0 H(14\text{T} \rightarrow -14\text{T})$ und in rot für $\mu_0 H(-14\text{T} \rightarrow 14\text{T})$. Das hysteretische Verhalten wurde für $T = 15\text{K}$ bei allen Meßgeometrien beobachtet.

Um die MR-Eigenschaften der Brücke c bei unterschiedlichen Meßgeometrien besser vergleichen zu können, wurde in Abbildung 5.24(b) für alle Geometrien der Wert des MR beim maximalen Feld von $\mu_0 H = 14\text{T}$ gegenüber der Temperatur aufgetragen¹⁰. Die Daten zeigen keine Anisotropie des MR, nur bei Temperaturen $T < 50\text{K}$ ist eine geringe Aufspaltung zu erkennen. Bei Raumtemperatur konvergiert der Wert des MR-Effektes gegen $MR(14\text{T}) \sim -0,1\%$.

Im Gegensatz dazu zeigt die im Vergleich zu Brücke c bei tiefen Temperaturen um bis zu zwei Größenordnungen leitfähigere Brücke a einen anisotropen MR-Effekt für $T \leq 125\text{K}$. Die Abhängigkeit von $MR(H)$ von der Orientierung des angelegten Magnetfeldes bezüglich der Probe ist in Abbildung 5.25(a) für $T = 50\text{K}$ aufgetragen. Während die in Geometrie G1 gemessene Kurve bei kleinen Feldern einen positiven und oberhalb von $\mu_0 H \sim 7\text{T}$ einen negativen MR-Effekt zeigt, so ist z.B. für G3 der MR-Effekt im untersuchten Feldintervall $|\mu_0 H| \leq 14\text{T}$ immer negativ.

In Abbildung 5.25(b) ist das Verhalten von $MR(14\text{T})$ über den gesamten Temperaturbereich von 5K bis 300K für die verschiedenen Meßgeometrien dargestellt¹¹. Für alle Temperaturen ist bei allen Geometrien $MR(14\text{T})$ negativ. Das Verhalten von $MR(14\text{T})$ in Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch komplexer als für die vorher diskutierte Brücke c. Insbesondere für G1 und G4, bei denen das magnetische Feld nicht parallel zur Probenoberfläche angelegt wird, zeigt der negative $MR(14\text{T})$ ein lokales Minimum bei $T = 75\text{K}$ und ein lokales Maximum bei $T \sim 125 - 150\text{K}$. G2 und G3 folgen diesem Trend, jedoch ist er bei diesen Geometrien nicht so deutlich ausgeprägt. Bei Temperaturen $T > 150\text{K}$ ist $MR(14\text{T})$ isotrop und konvergiert gegen $MR(14\text{T}) \sim -0,15\%$ bei Raumtemperatur.

Wie auch bei Brücke c zeigt der magnetfeldabhängige Widerstand, $MR(H)$, von Brücke a bei $T = 5\text{K}$ für alle Geometrien ein hysteretisches Verhalten. Zusätzlich tritt bei G1 und G4

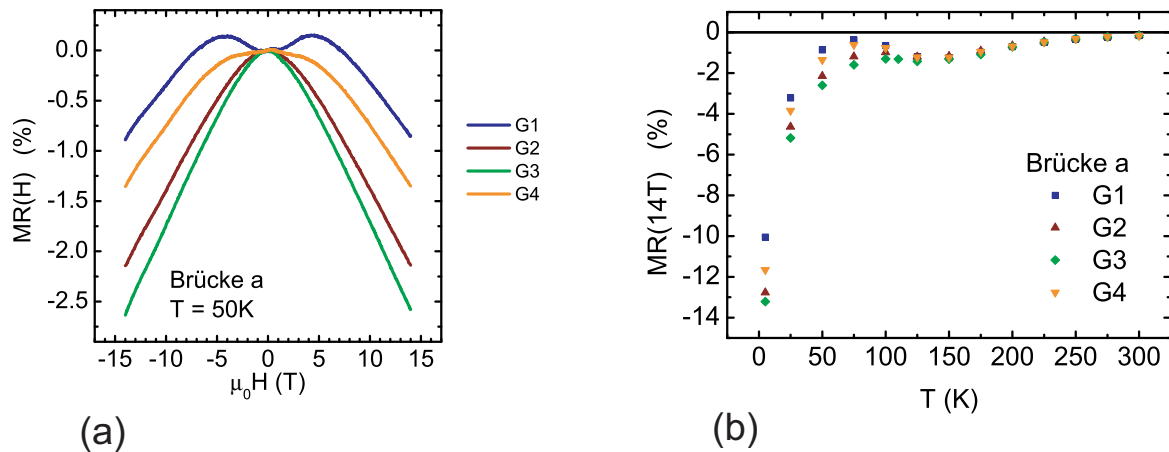


Abbildung 5.25: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes der VRH-Brücke a. (a) $MR(H) = (R(H) - R(0T))/R(0T)$ für die vier Meßgeometrien bei $T = 50\text{K}$. (b) $MR(14\text{T})$, der Wert des MR bei $\mu_0 H = 14\text{T}$ aufgetragen gegenüber der Temperatur. Bei Temperaturen $T \lesssim 125\text{K}$ zeigt sich eine Aufspaltung des MR-Verhaltens in Abhängigkeit von der Meßgeometrie.

¹⁰ der Wert von $MR(14\text{T})$ ergibt sich aus der Mittelung der Meßwerte bei $\mu_0 H = \pm 14\text{T}$ für beide Meßkurven $\mu_0 H : 14\text{T} \leftrightarrow -14\text{T}$

¹¹Bei dieser Form der Auftragung muß berücksichtigt werden, daß Kleinfeldeffekte - wie die Dominanz des positiven MR bei $T = 50\text{K}$ für G1 - nicht aus der Darstellung ersichtlich sind.

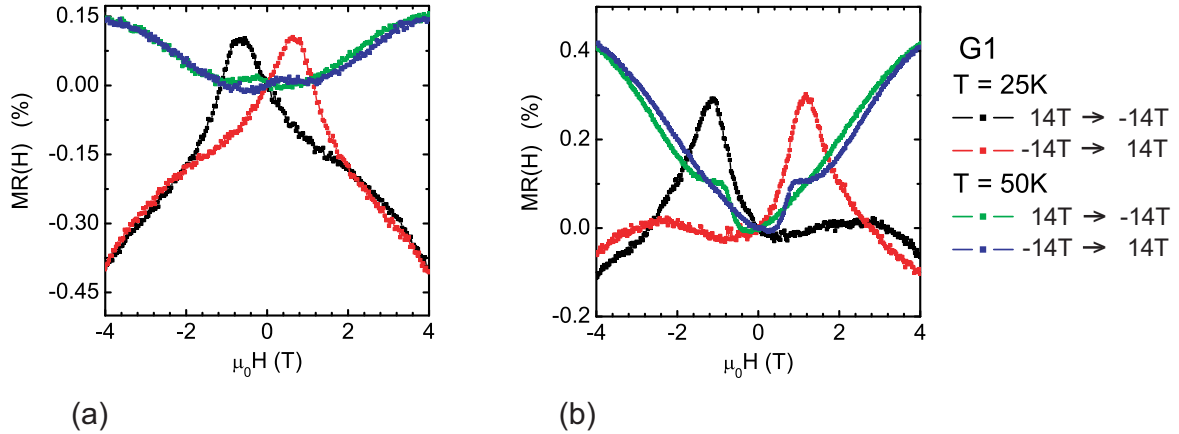


Abbildung 5.26: Hysteretisches Verhalten des $MR(H)$ für die Temperaturen $T = 25\text{K}$ und $T = 50\text{K}$ in der Meßgeometrie G1. Die in schwarz und grün dargestellten Daten zeigen die Messung für $\mu_0 H : 14\text{T} \rightarrow -14\text{T}$, für die in rot und blau dargestellten Daten gilt $\mu_0 H : -14\text{T} \rightarrow 14\text{T}$. (a) Brücke a. (b) Meßbrücke auf der zweiten VRH-Probe.

auch für $T = 25\text{K}$ und $T = 50\text{K}$ eine Hysterese des $MR(H)$ auf, wie in Abbildung 5.26(a) für G1 gezeigt.

Dieses Detail in der Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes ist allerdings stark abhängig von der untersuchten Meßbrücke. So hat die auf der zweiten VRH-Probe untersuchte Brücke zwar eine zu Brücke a qualitativ gleiche Temperaturabhängigkeit von $MR(14\text{T})$, allerdings zeigte diese Probe für G1 und G4 bis zur Temperatur $T = 125\text{K}$ ein hysteretisches $MR(H)$. Für G2 tritt dieses bis zu $T \sim 125\text{K}$ und für G3 nur bei $T = 5\text{K}$ auf. Die $MR(H)$ Kurven für diese Probe in G1 bei $T = 25\text{K}$ und $T = 50\text{K}$ sind in Abbildung 5.26(b) dargestellt.

Metallische Proben besitzen für G1 und G4, also für die Meßgeometrien bei denen das magnetische Feld nicht parallel zur Probenoberfläche orientiert ist, eine variantenreiche Temperaturabhängigkeit von $MR(H)$. In Abbildung 5.27(a) ist $MR(H)$ einer metallischen Probe für G1 aufgetragen. Es wird, in Abhängigkeit von der Temperatur, sowohl ein positiver als auch ein negativer MR beobachtet. Für $T = 5\text{K}$ (rote Kurve) läßt sich zwischen einem bei kleinen Feldern ($|\mu_0 H| \lesssim 3\text{T}$) und einem bei großen Feldern ($|\mu_0 H| \gtrsim 5\text{T}$) dominierenden, *positiven* MR unterscheiden. Ein positiver Kleinfeld-MR tritt für $T = 5\text{K}$ auch bei den anderen Meßgeometrien auf, wie in Abbildung 5.27(b) gezeigt. Für große Felder bleibt $MR(H)$ für G1 und G4 positiv, wohingegen für G2 und G3 ein negativer MR-Effekt dominierend wird. Die Anisotropie des MR-Effektes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Meßgeometrie zeigt sich in Abbildung 5.27(c). Für G2 und G3 ist $MR(14\text{T})$ ausschließlich negativ¹². Für G1 und G4 durchläuft der positive $MR(14\text{T})$ zunächst ein Maximum bei $T_{M+} \sim 25\text{K}$. Mit steigender Temperatur nimmt $MR(14\text{T})$ ab und ändert bei der Übergangstemperatur T_{ND} das Vorzeichen. Bei dieser Probe¹³ galt für G1 $100\text{K} \leq T_{ND} \leq 110\text{K}$ und für G4 $75\text{K} \leq T_{ND} \leq 100\text{K}$. Bei $T_{M-} \sim 150\text{K}$ durchläuft der negative $MR(14\text{T})$ ein lokales Maximum und konvergiert bei Raumtemperatur gegen $MR(14\text{T}) \sim -0,07\%$. Bemerkenswert ist die Koinzidenz der Temperaturen, bei denen sowohl bei $MR(14\text{T})$ als auch bei dem zu Beginn dieses Abschnittes diskutierten $\rho(T)$ Extremalwerte erreicht werden. Das Minimum von $\rho(T)$ fällt mit dem Maximum des positiven $MR(14\text{T})$ zusammen, $T_{Rmin} \sim T_{M+}$, ebenso gilt $T_{Rmax} \sim T_{M-}$.

¹²Für beide Meßgeometrien wurde nur bei der in Abb. 5.27(b) gezeigten Temperatur $T = 5\text{K}$ ein positiver Kleinfeld-MR beobachtet.

¹³Für das Übergangintervall traten bei den metallischen Proben Variationen von $\sim 15\text{K}$ auf.

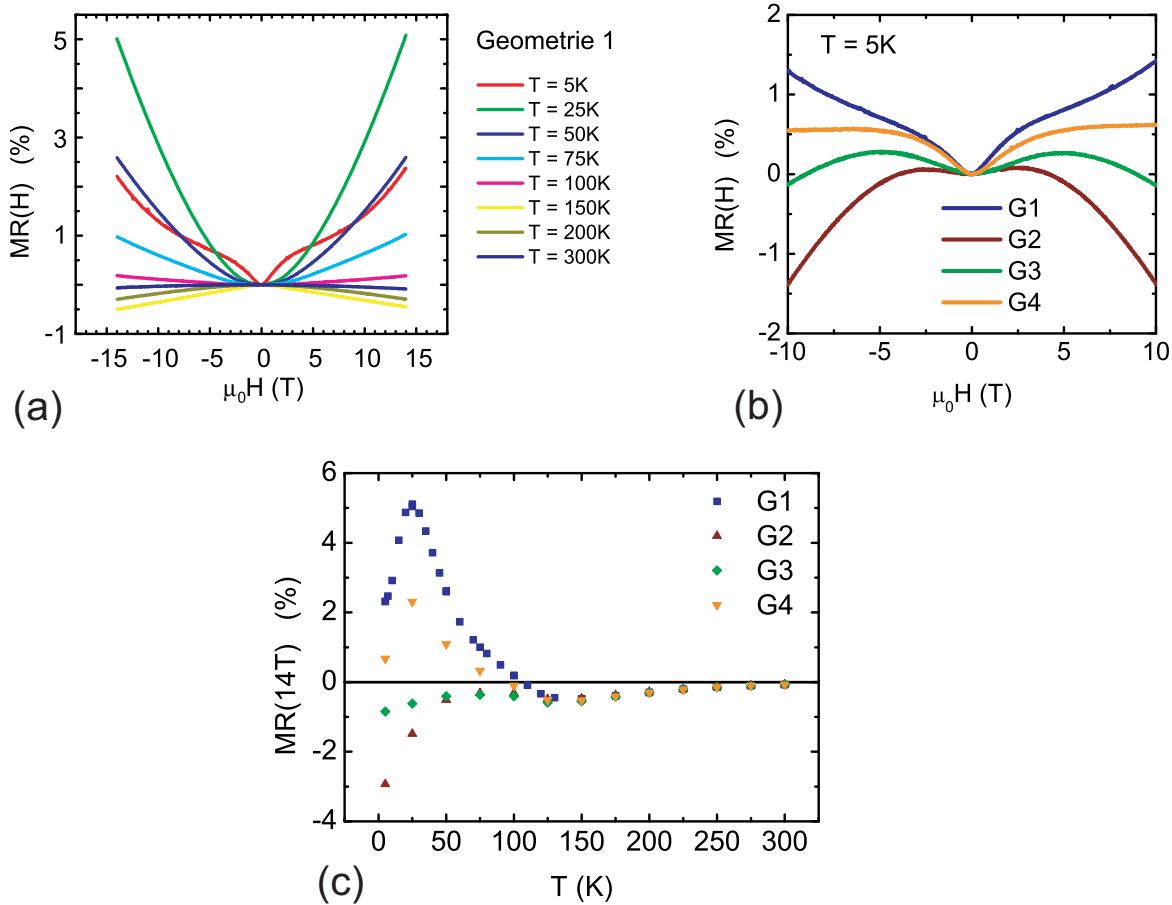


Abbildung 5.27: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes der in Abb. 5.23 gezeigten Probe (Brücke 1). (a) $MR(H) = (R(H) - R(0T))/R(0T)$ für acht Temperaturen. (b) Vergleich von $MR(H)$ für die vier Meßgeometrien im Feldbereich $|\mu_0H| \leq 10T$ bei $T = 5K$. (c) $MR(14T)$, der Wert des MR bei $\mu_0H = 14T$ aufgetragen gegenüber der Temperatur. Bei metallischen Proben ist der MR-Effekt für $T \leq 125K$ abhängig von der Orientierung des angelegten Magnetfeldes bezüglich der Probe.

Die Geometrieabhängigkeit von $MR(14T)$ ist für Temperaturen oberhalb von $\sim 150K$ vernachlässigbar (siehe dazu auch die in Abschnitt 5.5.2 diskutierte, doppelt-logarithmische Darstellung dieser Daten, Abb. 5.33(b)).

Wie bei den zuvor diskutierten VRH-Proben, so weisen auch die metallischen Proben eine Hysterese von $MR(H)$ auf. Ebenso ist die explizite Form und die Temperaturabhängigkeit der Hysterese auch hier von der untersuchten Probe abhängig und variiert in Details von Brücke zu Brücke. Die hier exemplarisch diskutierte Brücke 1 zeigte eine besonders klar ausgeprägte Hysterese für G1 bei tiefen Temperaturen. Um diese besser darstellen zu können, wurde die Differenz der $MR(H)$ Messungen einer Temperatur gebildet und diese - um sie in Relation mit den Daten in Abb. 5.27 setzen zu können - mit dem Faktor 100 multipliziert, $\Delta MR(H) = (MR(H(\mu_0H : 14T \rightarrow -14T)) - MR(H(\mu_0H : -14T \rightarrow 14T))) \cdot 100$. In Abbildung 5.28 ist $\Delta MR(H)$ für magnetische Felder im Intervall $\pm 10T$ und 10 Temperaturen von 7K bis 80K aufgetragen. Das hysteretische Verhalten von $MR(H)$ verschwindet zwar erst oberhalb von $\sim 100K$, ist aber in diesem Bereich so klein, daß es auf der in Abb. 5.28 verwendeten Skala nicht mehr darstellbar ist.

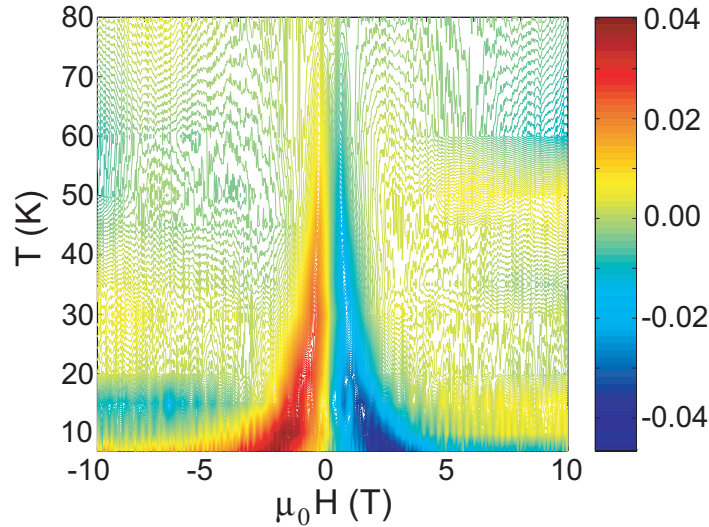


Abbildung 5.28: Hysterese des MR-Effektes der in Abb. 5.27 gezeigten Probe. Das Magnetfeld ist senkrecht zur Probenoberfläche orientiert (G1). Die Temperatur ist gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen, die Farbinformation gibt die Hysterese des MR wieder. Hierbei gilt $\Delta MR = (MR(H(\mu_0 H : 14T \rightarrow -14T)) - MR(H(\mu_0 H : -14T \rightarrow 14T))) \cdot 100$.

Mit zunehmender Temperatur nimmt der Betrag des magnetischen Feldes ab, bei dem $\Delta MR(H)$ seinen maximalen (resp. minimalen) Wert erreicht. So ist für die hier diskutierte Probe $\mu_0 H_{Mmax}(T = 10K) = 1,85T$ und $\mu_0 H_{Mmax}(T = 50K) = 0,56T$.

Bemerkenswert ist zudem die Größe des magnetischen Feldes, bei denen der maximale Hystereseeffekt auftritt. Dieses liegt um über eine Größenordnung oberhalb dem mittels SQUID-Magnetometer bestimmten Koerzitivfeld (siehe Abb. 5.21(a)). Hierbei ist allerdings zu beachten, daß bei den SQUID-Messungen das Feld parallel zur Probenoberfläche angelegt war, bei den in Abb. 5.28 gezeigten Daten hingegen die Messungen mit einem senkrecht zur Probenoberfläche orientierten Magnetfeld durchgeführt wurden.

Bei G4 tritt - ähnlich zu G1 - ebenfalls bis $T \sim 50K$ eine klare Hysterese von $MR(H)$ auf.

Bei G2 und G3 tritt bei $T = 5K$ ein hysteretisches Verhalten auf, allerdings ist dieses bei einigen Brücken nur schwer vom Untergrund zu trennen.

Hall-Effekt

In Abbildung 5.29 ist der spezifische Hallwiderstand $\rho_{Hall}(H)$ von der VRH-Brücke c und einer metallischen Probe gezeigt. Bei dem Vergleich der Daten sind zwei Unterschiede zwischen den Proben offensichtlich.

Zum einen ist $\rho_{Hall}(H)$ für die VRH-Probe im gesamten, experimentell zugänglichen Feldbereich nicht-linear, wohingegen bei der metallischen Probe $\rho_{Hall}(H)$ linear erscheint.

Bei näherer Betrachtung von $\rho_{Hall}(H)$ der metallischen Probe tritt auch hier ein nicht-lineares Verhalten des Hallwiderstandes auf. Um diese Nichtlinearität näher zu untersuchen, wurde $\rho_{Hall}(H)$ im Bereich hoher Felder $\mu_0 H \in [14T, 15T]$ als linear approximiert und diese Gerade $LinFit(H)$ zum Nullfeld extrapoliert. In Abbildung 5.30(a) ist für Temperaturen $T \leq 200K$ die Differenz $\Delta\rho_{Hall}(H) = LinFit(H) - \rho_{Hall}(H)$, normiert auf den Wert $\rho_{Hall}(15T)$, für die metallische Probe dargestellt. Es zeigt sich, daß auch die metallischen Proben im untersuchten Feldintervall kein lineares Verhalten aufweisen. Ein interessantes Detail ist der Umstand,

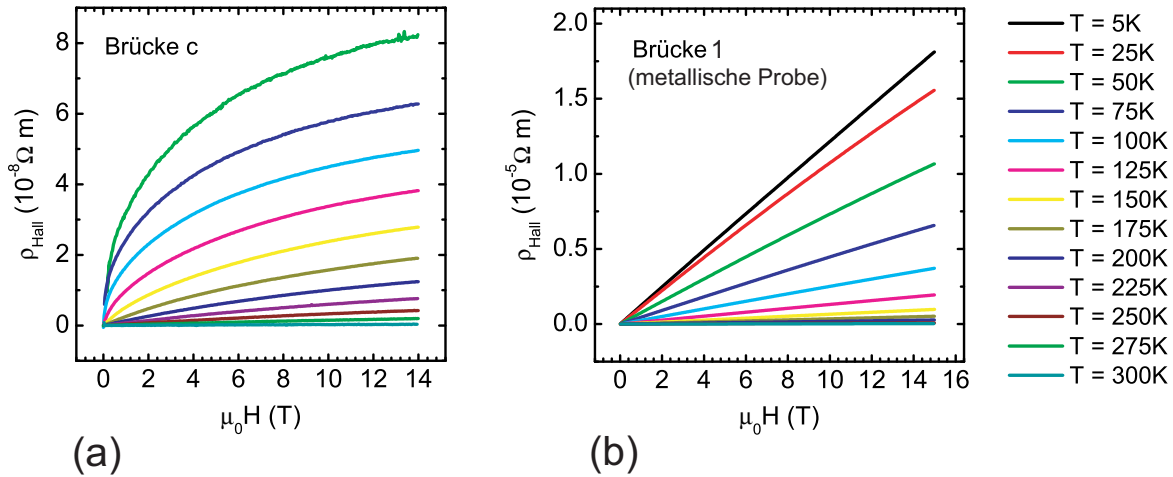


Abbildung 5.29: Spezifischer Hall-Widerstand in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen. (a) VRH-Probe, Brücke c. (b) Hall-Effekt Daten der bereits in Abb. 5.23 gezeigten, metallischen Probe (Brücke 1).

daß die Nullfeldabweichung, $\Delta\rho_{\text{Hall}}(0\text{T})/\rho_{\text{Hall}}(14\text{T})$ für $T_{\text{Hmax}} = 25\text{K}$ maximal ist, und somit $T_{\text{Hmax}} \sim T_{\text{Rmin}} \sim T_{\text{M}+}$.

Zum Vergleich ist in Teilbild 5.30(b) für Brücke c bei $T = 50\text{K}$ das $\Delta\rho_{\text{Hall}}(H)/\rho_{\text{Hall}}(14\text{T})$ aufgetragen.

Bei Experimenten an dünnen Filmen des ferromagnetischen Doppelperowskits $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ war die Signatur vom normalen und anomalen Hall-Effekt¹⁴ deutlich sichtbar [165, 166].

Bei den hier diskutierten Proben konnte hingegen nicht zwischen den beiden Anteilen unterschieden werden. Der Hallwiderstand verhält sich im untersuchten Feldbereich nichtlinear.

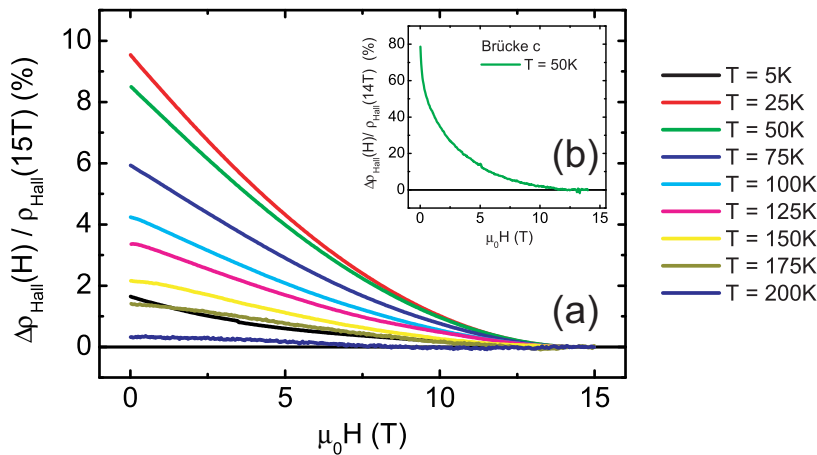


Abbildung 5.30: Abweichung $\Delta\rho_{\text{Hall}}(H)$ des Hallwiderstandes vom linearen Verhalten in Abhängigkeit vom angelegten Feld bei verschiedenen Temperaturen. Es gilt $\Delta\rho_{\text{Hall}}(H) = \text{LinFit}(H) - \rho_{\text{Hall}}(H)$. (a) $\Delta\rho_{\text{Hall}}(H)$ für die in Abb. 5.29(b) gezeigten Daten einer metallischen Probe. Zur besseren Darstellung sind die Kurven auf $\rho_{\text{Hall}}(15\text{T})$ normiert. (b) Zum Vergleich: $\Delta\rho_{\text{Hall}}(H)$ für die VRH-Brücke c bei $T = 50\text{K}$. Die Kurve ist auf $\rho_{\text{Hall}}(14\text{T})$ normiert.

¹⁴ $\rho_{\text{Hall}} = R_{\text{H}}B + R_{\text{A}}\mu_0 M$ mit der anomalen Hallkonstante R_{A} und der Magnetisierung M . Der anomale Anteil am Hall-Effekt skaliert linear mit der Magnetisierung und saturiert bei hohen Feldern, so daß dann der normale Anteil dominiert.[59]

Zum anderen ist der Hall-Widerstand z.B. bei $T = 50\text{K}$ für die metallische Probe um über zwei Größenordnungen höher. Nach dem Einband-Modell gilt für den Hallkoeffizienten $R_H = 1/(ne)$, d.h. würde für diese Proben das Einband-Modell zutreffen, so wären bei den metallischen Proben erheblich weniger Ladungsträger am Transport beteiligt als bei den VRH-Proben. Um diese Aussage zu quantifizieren wurde die Feldabhängigkeit des Hall-Widerstandes im Bereich hoher Felder $\mu_0 H > 10\text{T}$ als linear *angenommen*. Die unter dieser Annahme erfolgte Abschätzung der Größenordnung von n ergab, daß für die metallischen Proben diese von $n_{\text{TT}} \sim 10^{24}/\text{m}^3$ bei tiefen Temperaturen bis hin zu $n_{\text{HT}} \sim 10^{27}/\text{m}^3$ bei hohen Temperaturen zunimmt. Für die VRH Proben ergab sich $n_{\text{TT}} \sim 10^{27}/\text{m}^3$ und $n_{\text{HT}} \sim 10^{29}/\text{m}^3$. Die auf die Formeleinheit normierte Anzahl der Ladungsträger ist bei Raumtemperatur $n/f.u. \sim 0,5$ für die metallischen und $n/f.u. \sim 9$ für die VRH-Proben. Vergleicht man dies mit den für Filme des Doppelperowskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ veröffentlichten Werten [165, 166], so ergibt sich auch hier eine höhere Anzahl an Ladungsträgern bei den halbleitenden Proben ($n/f.u. = 4,1$) im Vergleich zu den metallischen Proben ($n/f.u. = 1,3$).

Dies zeigt deutlich, daß das Einband-Modell für diese Doppelperowskite keine geeignete Approximation darstellt.

Auf Grund der Nichtlinearität des Hallwiderstandes bei den experimentell zugänglichen Magnetfeldern wird von einer weiteren quantitativen Auswertung der Daten abgesehen.

Zusammenfassung

Bei der Betrachtung des Transportverhaltens der Sr_2CrWO_6 Filme lassen sich diese in zwei Gruppen einteilen.

- *Metallische Proben* zeigen ein reichhaltiges Transportverhalten, welches mit zwei charakteristischen Temperaturen verknüpft ist. Im Bereich von $5 - 320\text{K}$ variiert der Widerstand um weniger als eine Größenordnung; $\rho(T)$ zeigt ein Minimum bei $T_{\text{Rmin}} \sim 25\text{K}$ und ein Maximum bei $T_{\text{Rmax}} \sim 165\text{K}$. Der MR-Effekt dieser Proben ist für Temperaturen $T \leq 125\text{K}$ anisotrop. Ist das angelegte Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche orientiert (G2, G3), so ist $MR(14\text{T})$ negativ. Bei einem senkrecht zur Probenoberfläche (G1) orientierten Feld ergibt sich für Temperaturen $T \leq 100\text{K}$ ein positiver $MR(14\text{T})$, welcher sein Maximum bei $T_{\text{M+}} \sim 25\text{K} \sim T_{\text{Rmin}}$ durchläuft. Für $T \gtrsim 110\text{K}$ ist $MR(14\text{T})$ negativ mit einem Maximum bei $T_{\text{M-}} \sim 150\text{K} \sim T_{\text{Rmax}}$. Bei dieser Temperatur liegt ebenfalls ein lokales Maximum von $MR(14\text{T})$ bei G2 und G3.
- *VRH Proben* haben einen mit fallender Temperatur ansteigenden Widerstand. Die Stärke des Widerstandsanstieges ist hierbei von der Meßbrücke abhängig und der Wert des Widerstandes kann bei tiefen Temperaturen um bis zu zwei Größenordnungen variieren. Die bei tiefen Temperaturen hochresistiven Brücken zeigen einen isotropen, negativen $MR(14\text{T})$. Diese Isotropie des MR-Effektes ist konsistent mit einem vom Hüpfprozess dominierten Transportverhalten. Die niederresistiven Brücken zeigen einen unterhalb von $T \sim 125\text{K}$ anisotropen, jedoch für alle Meßgeometrien negativen $MR(14\text{T})$. Die qualitativen Eigenschaften der niederresistiven VRH-Brücken liegen somit zwischen denen der hochresistiven VRH-Brücken und denen der metallischen Proben.

Das beobachtete Verhalten des Hall-Effektes ist nichtlinear über den gesamten Feldbereich. Diese Nichtlinearität ist bei den VRH-Proben deutlich stärker ausgeprägt. Zudem zeigt sich, daß das Einband-Modell keine geeignete Approximation darstellt.

5.5.2 Analyse der Transportdaten

Bei der quantitativen Auswertung der Transportdaten wurden die Relevanz der in Kapitel 4 diskutierten Transportmodelle bezüglich der gemessenen Daten überprüft.

$\rho(T)$ der VRH-Proben

Die Bezeichnung der Proben als *VRH-Proben* beruht auf dem Umstand, daß ihr Widerstand der in Abschnitt 4.9 diskutierten Temperaturabhängigkeit (4.40) des Hüpfprozesses über variable Distanzen folgt. Die Daten wurden mit der Funktion

$$y = a + bT^{-\nu} \quad (5.3)$$

gefittet, mit $y = \ln \rho$, $b = T_0^\nu$ und dem Vorfaktor a . Allerdings ergab sich hierbei für den Exponenten ν weder das von Mott vorhergesagte $\nu = 1/4$ [108], noch der von Shklovskii und Efros unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung errechnete Wert $\nu = 1/2$ [146]. Für die hochresistive Brücke b zeigte sich, daß der Widerstand über den gesamten Temperaturbereich einem VRH-Verhalten mit $\nu = 0,4$ folgt (Abb. 5.31(a)). Für die niederresistive Brücke a hingegen läßt sich ein VRH-Verhalten nur für Temperaturen oberhalb von 75K zeigen (Abb. 5.31(b)). Auf Grund des sich zu tiefen Temperaturen hin verändernden Widerstandsverhaltens (dies wurde analog bei halbleitenden $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen beobachtet, siehe Abb. 5.2) wurde der Fitbereich in einen Hochtemperatur- ($T > T_g$) und einen Tieftemperaturfitbereich ($T < T_g$) unterteilt. Auch im Tieftemperaturfitbereich beschrieb der VRH-Fit - mit zum Teil veränderten Parametern - die Daten besser als die anderen Modelle wie aktivierter Transport (Abschnitt 4.8), Hüpfprozesse über nächste Nachbarn (4.9) oder Hüpfprozesse kleiner Polaronen (4.10).

Die Fitparameter ν und T_0 der VRH-Fits sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Sie verdeutlichen den Unterschied im Verhalten der hoch- und niederresistiven VRH-Brücken.

Brücke a und die Meßbrücke der 2. Probe haben im Temperaturbereich $T > 75\text{K}$ sehr ähnliche Fitparameter. Der Wert des Exponenten $\nu_{NR} \sim 0,2$ ist hierbei etwas kleiner als der von Mott angegebene $\nu = 0,25$. Im Bereich tiefer Temperaturen zeigt sich eine deutlich größere Abweichung von ν von dem theoretisch vorhergesagten Bereich $0,25 \leq \nu \leq 0,5$. Dies gilt besonders für Brücke a mit $\nu_a = 0,05$, ebenso ergeben sich für T_0 unphysikalische Werte. Aus diesem Grund ist das VRH-Modell zur Beschreibung der Daten in diesem Temperaturbereich nicht geeignet. Der Fit zeigt lediglich die Tendenz des ansteigenden Widerstandes zu tiefen

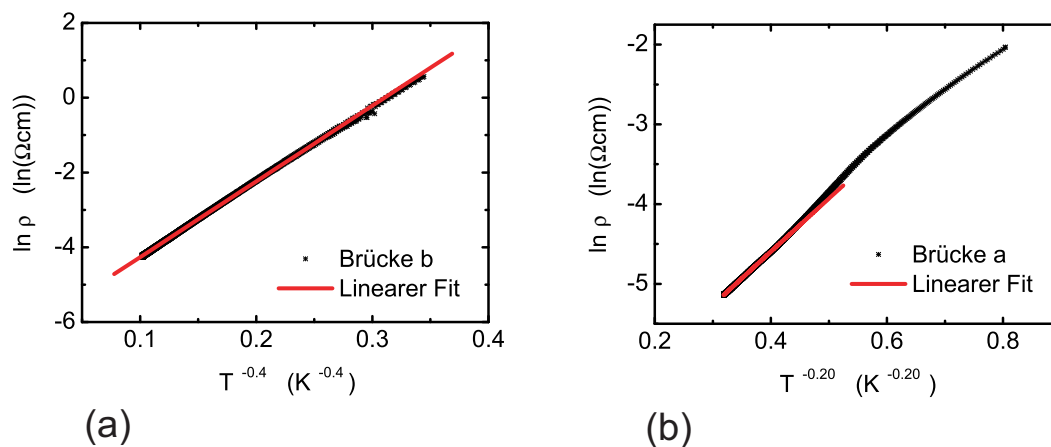


Abbildung 5.31: Fit der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der in Abb. 5.23(a) gezeigten VRH-Probe. Hierbei ist $\ln \rho(T)$ gegen $T^{-\nu}$ aufgetragen. Die rote Kurve ist der Fit. (a) Brücke b, $\nu = 0,4$. (b) Brücke a, $\nu = 0,2$.

Tabelle 5.2: Fitparameter des $\rho(T)$ der VRH-Proben. Die Reihenfolge der Brücken richtet sich nach ihrem Widerstand bei $T = 15\text{K}$. Die gefittete Funktion war $y = a + bT^{-\nu}$ mit $y \equiv \ln \rho$, $b \equiv T_0^\nu$ und dem Vorfaktor a . TT bezeichnet den Tief- und HT den Hochtemperaturfitbereich.

| | TT | ν | T_0 (K) | a | HT | ν | T_0 (K) | a |
|----------|-------------------|-------|---------------------|------|-------------------|-------|------------------|------|
| Brücke a | $T < 75\text{K}$ | 0,05 | $7,7 \cdot 10^{27}$ | -20 | $T > 75\text{K}$ | 0,20 | $1,7 \cdot 10^4$ | -7,3 |
| 2. Probe | $T < 75\text{K}$ | 0,14 | $4,2 \cdot 10^7$ | -10 | $T > 75\text{K}$ | 0,21 | $2,4 \cdot 10^4$ | -7,2 |
| Brücke c | $T < 100\text{K}$ | 0,26 | $2,6 \cdot 10^4$ | -7,9 | $T > 100\text{K}$ | 0,39 | $1,2 \cdot 10^3$ | -6,4 |
| Brücke b | $T < 100\text{K}$ | 0,39 | $1,9 \cdot 10^3$ | -6,3 | $T > 100\text{K}$ | 0,40 | $1,9 \cdot 10^3$ | -6,3 |

Temperaturen, den daraus resultierenden Parametern wird aber keine physikalische Relevanz beigemessen.

Im Gegensatz dazu haben die VRH-Fits der beiden hochresistiven Brücken b und c deutlich andere Parameter. Für $T > 100\text{K}$ beträgt $\nu \sim 0,40$ und T_0 ist um eine Größenordnung kleiner als für Brücke a.

Im Tieftemperaturfitbereich ändern sich für Brücke b die Fitparameter nur marginal (siehe auch Abb. 5.31(a)). Für Brücke c ist in diesem Temperaturbereich hingegen $\nu = 0,26$ und damit deutlich geringer. Andererseits ist T_0 im Vergleich zum Hochtemperaturwert um den Faktor ~ 22 größer. Unter der Annahme, daß das VRH-Modell auf den Transport in dieser Meßbrücke zutrifft, folgt aus $T_0 \propto (N(E)\alpha^3)^{-1}$, daß zu tiefen Temperaturen das Produkt aus der Anzahl der Zustände an der Fermikante $N(E)$ und dem Lokalisierungsradius α abnimmt. Eine mögliche Ursache könnte ein in diesem Bereich verändertes Temperaturverhalten der Breite $\epsilon_0(T)$ des Hopping-Bandes (siehe Abb. 4.11) sein, welches die zum Transport beitragenden Zustände beschreibt. Ebenso könnte ein sich zu tiefen Temperaturen hin ändernder Lokalisierungsmechanismus ein verändertes T_0 hervorrufen.

Ein Abweichen vom VRH-Verhalten für $T < 100\text{K}$ zeigten auch die halbleitenden $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme [165] und der halbleitende Sr_2CrWO_6 Film von Venimadhav et al. [163]. Für einen ausführlichen Vergleich der hier diskutierten Proben mit denen in der Literatur beschriebenen Daten sei auf Abschnitt 5.5.3 verwiesen.

Abschließend sei angemerkt, daß - wie beim VRH-Modell - auch für ein sich an der Perkolationschwelle befindliches System für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ erwartet wird.

$\rho(T)$ der metallischen Proben

Zur quantitativen Analyse des $\rho(T)$ Verhaltens wurden drei Temperaturbereiche definiert, welche in Abbildung 5.23(b) farbig markiert sind. Der Tieftemperaturbereich (TT), in dem auch das charakteristische Minimum bei $T_{\text{Rmin}} \sim 26\text{K}$ liegt, umfaßt Temperaturen $T < 50\text{K}$. Die Temperaturen $48\text{K} \leq T \leq 117\text{K}$ bilden den mittleren Fitbereich (MT). Der Hochtemperaturbereich (HT) beginnt bei Temperaturen oberhalb des Widerstandsmaximums $T_{\text{Rmax}} \sim 165\text{K}$, es gilt $T > 199\text{K}$.

Abbildung 5.32(a) enthält die Daten und die beiden das Transportverhalten am besten beschreibenden Fits im TT-Fitbereich. Der Graph zeigt, daß das Modell der schwachen Lokalisierung (siehe Abschnitt 4.2.1) den Verlauf von $\rho(T)$ besser wiedergibt als das Modell der Elektron-Elektron Wechselwirkung (siehe Abschnitt 4.2.2). Das in Abschnitt 4.3 diskutierte Kondo-Modell, welches ebenfalls einen Anstieg des Widerstandes zu tiefen Temperaturen hin vorhersagt, beschreibt die Daten nur mangelhaft und ist daher hier nicht gezeigt.

Das Modell der schwachen Lokalisierung beschreibt zwar das $\rho(T)$ Verhalten der Proben im TT-Fitbereich, jedoch wird im Folgenden davon ausgegangen, daß dieses Modell nur zufällig eine Übereinstimmung mit den Daten liefert. Nach theoretischen Vorhersagen ist, wie in Ab-

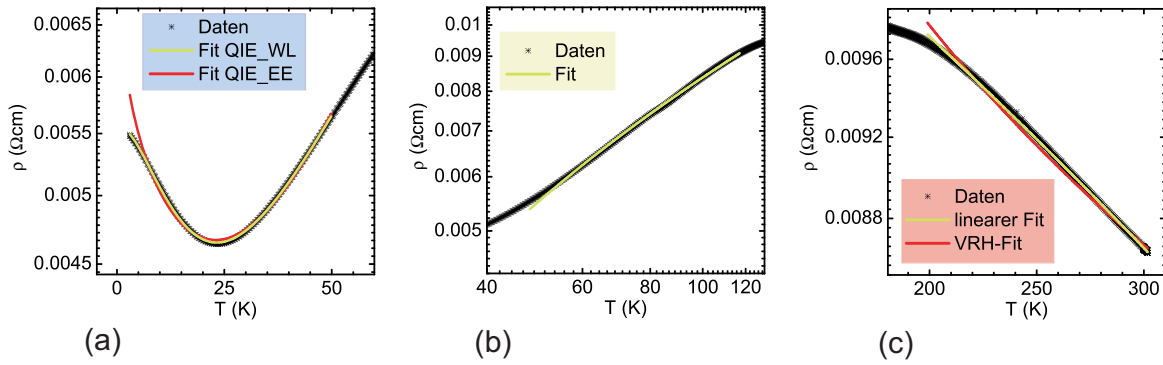


Abbildung 5.32: Fit der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der in Abb. 5.23(b) gezeigten metallischen Probe. (a) $T < 50\text{K}$. Bester Fit (gelbe Kurve) der Daten mit schwacher Lokalisierung (3D-System). Das Modell der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (rote Kurve) zeigt eine schlechtere Übereinstimmung. (b) $48\text{K} < T < 117\text{K}$, $\log \rho$ vs. $\log T$ Darstellung. In gelb eingezeichnet der lineare Fit. (c) $200\text{K} \leq T$. Der lineare Fit (gelbe Kurve) beschreibt die Daten besser als der VRH-Fit (rote Kurve).

schnitt 4.2.1 diskutiert, ein Auftreten von schwacher Lokalisierung in einem ferromagnetischen System fraglich. Nach Dugaev et al. [31] wäre es lediglich unter engen Randbedingungen nicht vollständig unterdrückt. Auf Grund der vorliegenden experimentellen Daten ist ebenfalls das Auftreten von schwacher Lokalisierung bei tiefen Temperaturen fraglich, da das Verhalten des Widerstandes in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld, $R(H)$, nicht dem für den Prozess der schwachen Lokalisierung vorhergesagten entspricht.

Daher ist es nicht wahrscheinlich, daß die schwache Lokalisierung die *physikalische Ursache* des Transportverhaltens im TT-Regime ist.

Der MT-Fitbereich wurde doppelt-logarithmisch aufgetragen, wie in Abbildung 5.32(b) dargestellt, und mit einer linearen Funktion gefittet:

$$y = a \cdot x + b \quad (5.4)$$

mit $y = \log(\rho)$, $x = \log(T)$ und den Parametern a und b . Für den MT-Bereich ergibt sich (siehe Tabelle 5.3) die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zu $\rho(T) \propto T^{0,59}$. Dieses, in grober Näherung \sqrt{T} -artige Verhalten, ist nicht vereinbar mit den in Kapitel 4 diskutierten Standardtransportmodellen. In Abhängigkeit vom dominierenden Streuprozess, wie Elektron-Elektron-, Elektron-Magnon- oder Elektron-Phonon-Streuung, würde nach diesen Modellen der Wert des Exponenten im Intervall $a \in [3/2; 5]$ liegen.

In Abbildung 5.32(c) ist der HT-Fitbereich gezeigt, in diesem Temperaturbereich nimmt der Widerstand mit zunehmender Temperatur ab. Ein Fit der Daten mit den bei den VRH-

Tabelle 5.3: Fitparameter des $\rho(T)$ der metallischen Proben für die Bereiche MT und HT. Hierbei wird ein linearer Fit betrachtet $y = a \cdot x + b$. Im mittleren Temperaturbereich gilt $y = \log(\rho)$ und $x = \log(T)$. Die Kurve hat also die Form $\rho(T) \propto T^a$. Im HT Bereich gilt $y = \rho$ und $x = T$. \bar{a} und \bar{b} sind die über die verschiedenen Proben gemittelten Parameter und Δ bezeichnet ihre Standardabweichung.

| | \bar{a} | $\Delta(\bar{a})$ | \bar{b} | $\Delta(\bar{b})$ |
|----|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| MT | 0,59 | 0,09 | 3,2 | 0,2 |
| HT | $-1,5 \cdot 10^{-5} \Omega/\text{K}$ | $5 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{K}$ | $1,5 \cdot 10^{-2} \Omega$ | $4 \cdot 10^{-3} \Omega$ |

Proben verwendeten Modellen, wie Hüpfprozesse oder aktivierter Transport, ist nicht erfolgreich. Diese Modelle ergeben eine konkave Kurvenform und können daher die Transporteigenschaften der metallischen Proben im HT-Bereich nicht beschreiben. In Abbildung 5.32(c) ist der VRH-Fit der Daten als rote Kurve eingezeichnet. Rein phänomenologisch läßt sich der Transport in diesem Temperaturbereich mit der linearen Funktion $\rho(T) = aT + b$ fitten. Die Steigung der Geraden ist gering, $a = -1,5 \cdot 10^{-5} \Omega/\text{K}$.

Für metallische Proben zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in keinem der drei Fitbereiche durch eines der in Kapitel 4 diskutierten *Standardmodelle* erklärbar ist.

$MR(14\text{T})$

Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von $|MR(14\text{T})|$ in der doppelt-logarithmischen Auftragung ergibt sich für alle Proben ähnliche Eigenschaften für $T \geq 175\text{K}$. Ebenso wird durch diese Auftragung das isotrope Verhalten von $|MR(14\text{T})|$ für $T \in [175\text{K}; 300\text{K}]$ deutlich. In Abbildung 5.33 sind exemplarisch die Daten von Brücke c denen der metallischen Probe gegenübergestellt.

Bei den in Abb. 5.33(a) dargestellten Daten der hochresistiven VRH-Brücke c zeigt der $|MR(14\text{T})|$ in der doppelt-logarithmischen Auftragung in zwei Temperaturintervallen eine lineare Steigung $a_{1,2}$. Es gilt daher in diesen Bereichen $MR(14\text{T}) \propto T^{a_{1,2}}$.

Für $T \geq 175\text{K}$ ergibt sich für alle VRH-Brücken und Geometrien der gleiche Exponent $a_1 = -3,5$. Im Temperaturintervall $T \in [25\text{K}; 125\text{K}]$ zeigen nur die beiden hochresistiven Brücken ein isotropes und lineares Verhalten in $|MR(14\text{T})|$. Für die hier gezeigte Brücke c gilt $a_2 = -1,10$, wohingegen für Brücke b $|MR(14\text{T})|$ in diesem Temperaturbereich etwas stärker mit steigender Temperatur abnimmt, $a_2 = -1,26$. Der Wert der Parameter $a_{1,2}$ ist für die verschiedenen Proben und Temperaturbereiche in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Die Abhängigkeit von $|MR(14\text{T})|$ von der Temperatur für die metallischen Proben ist in Abbildung 5.33(b) gezeigt. Auf Grund der großen Anisotropie des MR-Effektes sind jedoch nur die Daten für G1 abgebildet. Der gelb markierte Bereich hoher Temperaturen ist in dem kleinen Graphen vergrößert dargestellt und enthält die Daten aller Meßgeometrien. Der Betrag der Steigung, welcher sich aus dem linearen Fit ergibt, ist etwas geringer als bei den VRH-Proben, es gilt $a = -3,1$.

In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß die $MR(H)$ Kurven der gefitteten Datenpunk-

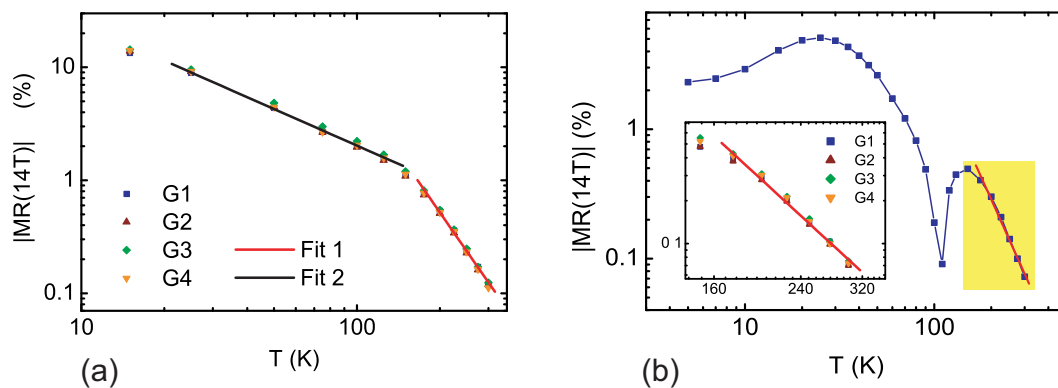


Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit von $|MR(14\text{T})|$ in der doppelt-logarithmischen Darstellung. (a) Daten aller Meßgeometrien von Brücke c. Es ergeben sich zwei lineare Fitbereiche, $T \geq 175\text{K}$ (rote Kurve) und $25\text{K} \leq T \leq 125\text{K}$ (schwarze Kurve). (b) G1 der metallischen Probe. Für den gelb markierten Temperaturbereich sind in dem kleinen Graphen links unten die Daten aller Geometrien und der lineare Fit (rote Kurve) für G1 für $T \geq 175\text{K}$ gezeigt.

Tabelle 5.4: Fitparameter a der $|MR(14T)|$ Daten der VRH- und der metallischen Proben. Die lineare Fitfunktion (5.4) mit $y = \log |MR(14T)|$ und $x = \log(T)$ wurde im Bereich $T \geq 175\text{K}$ auf die Daten von allen Proben und im Temperaturintervall $T \in [25\text{K}; 125\text{K}]$ auf die Daten der Brücken b und c angewendet.

\bar{a} ist der über die verschiedenen Proben und Geometrien gemittelte Parameter a und $\Delta\bar{a}$ bezeichnet dessen Standardabweichung.

| | T (K) | \bar{a} | $\Delta(\bar{a})$ |
|--------------------|------------------------------|-----------|-------------------|
| metallische Proben | $T \geq 175\text{K}$ | -3,1 | 0,1 |
| VRH Proben | $T \geq 175\text{K}$ | -3,5 | 0,1 |
| Brücke b | $25 \leq T \leq 125\text{K}$ | -1,26 | 0,02 |
| Brücke c | $25 \leq T \leq 125\text{K}$ | -1,10 | 0,03 |

te alle einen negativen MR-Effekt aufweisen, ohne daß eine Überlagerung von einem positiven Anteil sichtbar ist. Somit bildet $|MR(14T)| \propto T^{a_{1,2}}$ die Temperaturabhängigkeit des negativen MR-Effektes ab.

$MR(H)$

Zur quantitativen Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit des MR-Effektes wurden die in Kapitel 4 diskutierten Modelle auf ihre Relevanz bezüglich der hier diskutierten Daten überprüft. Auf Grund des komplexen Transportverhaltens der Proben ergab sich - sowohl für die VRH- als auch für die metallischen Proben - nur für Temperaturen ab 200K eine gute Übereinstimmung der Daten mit einem Modell, dem in Abschnitt 4.10 diskutierten Modell des Hüpftransports von Spinpolaronen. Bei einer konstanten Temperatur ergibt sich nach Gleichung (4.43) für $MR(H)$

$$MR(H) = a\mathcal{B}^\beta(cJH) \quad (5.5)$$

mit $\beta = \begin{cases} 1 & \text{im ferromagnetischen Regime} \\ 2 & \text{im paramagnetischen Regime} \end{cases}$

mit dem konstanten Term $c = g\mu_B\mu_0/(k_B T)$ und den beiden Fitparametern $a < 0$ und J . Hierbei ist J das mittlere Spinmoment am Hüpfort. Für den gyromagnetischen Faktor wurde, in Analogie zu Wagner et al [164], $g = 2$ verwendet. Sowohl a als auch J sind temperaturabhängig.

In Abbildung 5.34 sind für $T = 250\text{K}$ und $T = 175\text{K}$ die $MR(H)$ Daten und Fits, sowie das Residuum $\Delta = (\text{Daten} - \text{Fit})$ dargestellt. Die Daten wurden an der metallischen Probe gemessen - die VRH-Proben verhalten sich bei diesen Temperaturen qualitativ gleich und sind deshalb nicht dargestellt.

Abbildung 5.34(a) zeigt die Daten für $T = 250\text{K}$ in Meßgeometrie G1. Die mit *Fit 1* bezeichnete Kurve ist der Fit der Daten mit (5.5) im paramagnetischen Regime. An Hand des Residuums wird die gute Übereinstimmung zwischen Fit und Daten offensichtlich. Der Fit mit (5.5) im ferromagnetischen Regime - im Folgenden als *Fit 2* bezeichnet - wurde auf Grund der schlechten Übereinstimmung mit den Daten nicht mit eingezeichnet. In den anderen Geometrien ergibt sich bei dieser Temperatur ein äquivalentes Bild.

Für $T = 175\text{K}$ hingegen hat das Residuum eine deutliche Struktur, welche bei tieferen Temperaturen an Stärke zunimmt. Abbildung 5.34(b) zeigt Messung, *Fit 1* und *Fit 2* von G1 und in 5.34(c) sind zum Vergleich die Daten und *Fit 1* von G3 abgebildet. Bei dieser Temperatur hat der Fit mit dem Modell der Spinpolaronen im ferromagnetischen Regime ein größeres Residuum als der im paramagnetischen Regime.

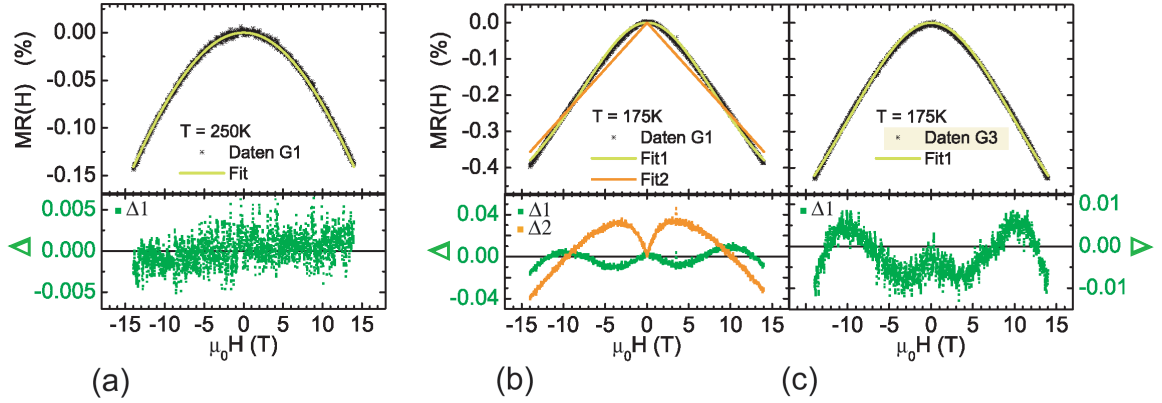


Abbildung 5.34: Fit von $MR(H)$ der metallischen Probe mit dem bei den Manganaten verwendeten Modell [164] der Spinpolaronen (siehe Abschnitt 4.10). *Fit 1* (gelbe Kurve) ist der Fit unter Annahme des paramagnetischen Zustandes ($\beta = 2$ in (5.5)). *Fit 2* (orange Kurve, Teilbild (b)) ist der Fit unter Annahme des ferromagnetischen Zustandes ($\beta = 1$ in (5.5)). Jedes Teilbild ist in zwei Graphen unterteilt. Im oberen Graphen sind die Daten und die gefittete Kurve gezeigt und im unteren Graphen ist das Residuum $\Delta = (\text{Daten} - \text{Fit})$ aufgetragen. (a) $T = 250\text{K}$, G1. *Fit 1* beschreibt die Feldabhängigkeit von $MR(H)$. (b) $T = 175\text{K}$, G1. Weder *Fit 1* noch *Fit 2* beschreiben die Form von $MR(H)$, das Residuum hat eine deutliche Struktur. (c) $T = 175\text{K}$, G3. Auch für die anderen Geometrien zeigt das Residuum die gleiche Struktur wie bei G1.

Durch die Fits der Daten für $T \geq 200\text{K}$ mit dem Modell des Spinpolarons im paramagnetischen Regime konnte das mittlere Spinmoment J am Hüpfort in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. J ist in Abbildung 5.35(a) für Brücke c und in 5.35(b) für die metallische Probe dargestellt. Für beide Proben ergibt sich eine Zunahme des mittleren Spinmomentes mit fallender Temperatur, wobei für Brücke c die Daten eine größere Streuung aufweisen. Ebenso zeigt sich eine Geometrieabhängigkeit von J . Bei tiefen Temperaturen ist J für G2 und G3, also für ein parallel zur Probenoberfläche orientiertes Magnetfeld, kleiner als für G1. Betrachtet man nun unter der Annahme eines perfekt geordneten Cr/W Untergitters das über den Cr und den W Platz gemittelte Spinmoment \bar{S}_{CrW} , so ergibt sich $\bar{S}_{\text{CrW}} = 1/2(\mathbf{S}(\text{Cr}^{3+}) + \mathbf{S}(\text{W}^{5+})) = 1/2(3/2 - 1/2) = 1$. Unter der Annahme eines geordneten Sr_2CrWO_6 Filmes ergäbe sich daher, daß bei 200K - in Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes und der untersuchten Probe - die Spinpolaronen über etwa 14 - 22 Perowskitzellen lokalisiert wären. Da es sich bei den untersuchten Proben jedoch um stark ungeordnete Systeme handelt, kann diese Abschätzung nur als eine grobe Näherung betrachtet werden.

Zum Vergleich, und um Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Kurvenform von $MR(H)$ explizit darzustellen, wurden die $MR(H)$ Daten für $T \geq 200\text{K}$ zusätzlich mit dem rein phänomenologischen Modell

$$MR(H) = a + b|H|^d \quad (5.6)$$

mit den Parametern a , b und d gefittet. Für Temperaturen unterhalb von 200K trat auch bei den Fits mit diesem Modell eine deutliche Struktur im Residuum auf. Aus diesem Grund beschränkt sich die Diskussion, wie auch bei dem Spinpolaronenmodell, auf den Temperaturbereich $T \geq 200\text{K}$. In Abbildung 5.35(c) und (d) ist der Parameter d für Brücke c - respektive für die metallische Probe - gegen die Temperatur aufgetragen. Mit abnehmender Temperatur nimmt auch d ab. Hierbei nimmt mit fallender Temperatur die Aufspaltung zwischen den bei unterschiedlichen Geometrien bestimmten Werten von d zu und es gilt $d_{\text{G2}} \sim d_{\text{G3}} > d_{\text{G4}} > d_{\text{G1}}$. Die Größe der Aufspaltung und der exakte Wert von d ist hierbei

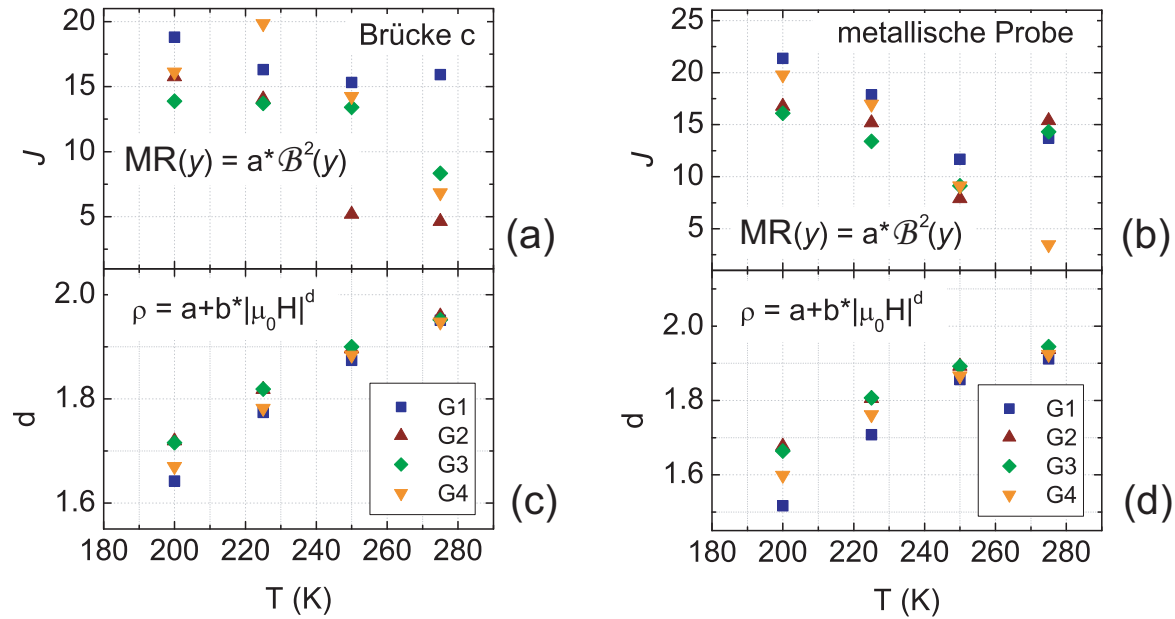


Abbildung 5.35: Fit von $MR(H)$ für Temperaturen $T \geq 200\text{K}$. Die Daten wurden zum einen mit dem Modell der Spinpolaronen im paramagnetischen Regime nach (5.5) ((a) und (b)) und zum anderen mit dem phänomenologischen Modell nach (5.6) ((c) und (d)) gefittet. (a) und (b) zeigen die Temperaturabhängigkeit des Parameters J , dem mittleren Spinnmoment am Hüpfort für die VRH-Brücke c resp. die metallische Probe. In (c) und (d) ist der Parameter d des phänomenologischen Modells gegen die Temperatur aufgetragen.

probenabhängig und liegt bei 200K im Bereich $1,4 \lesssim d \lesssim 1,8$.

Auffällig ist die Koinzidenz der beiden das MR-Verhalten aller Proben bestimmenden Temperaturen. Wie gerade diskutiert, tritt bei $T = 175\text{K}$ eine Struktur im Residuum auf - sowohl bei dem Fit der $MR(H)$ -Daten mit dem phänomenologischen Modell, als auch mit dem der Spinpolaronen im paramagnetischen Regime. Oberhalb dieser Temperatur lassen sich die Daten mit den beiden Modellen fitten. Zum anderen folgt für $T \geq 175\text{K}$ bei allen Proben der $MR(14\text{T})$ der Relation $MR(14\text{T}) \propto T^{a_1}$. Hierbei gilt $a_1 \sim 3,1$ (metallische Proben) respektive $a_1 \sim 3,5$ (VRH-Proben).

5.5.3 Diskussion

Da zu den Transporteigenschaften von Sr_2CrWO_6 Filmen in der Literatur bisher kaum Daten publiziert sind, sollen im Folgenden zunächst die relevanten Erkenntnisse aus den Untersuchungen von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen zusammengefaßt werden. Das Wachstum und die Eigenschaften von dünnen Schichten des Doppelperowskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sind ein viel diskutiertes Thema in der Literatur (siehe z.B. [13, 40, 100, 135, 165, 166] und Referenzen darin) und so ist das Verhalten dieses, in seinen Bulk-Eigenschaften zu Sr_2CrWO_6 ähnlichen Materials, weitaus besser bekannt als jenes von Sr_2CrWO_6 Filmen.

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, hat für dünne $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme der Grad der Unordnung auf den Fe/Mo Untergitterplätzen (*ASD*, *Antisite Defekte*) einen entscheidenden Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Materials.

Bei der Untersuchung des elektrischen Transports wurde für dünne $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme sowohl halbleitendes, wie auch metallisches Verhalten beobachtet (siehe z.B. [135, 165, 166]). Das

Transportverhalten der Filme konnte hierbei ebenfalls mit dem Grad der Unordnung auf den Fe/Mo Untergitterplätzen korreliert werden. Für die in Abbildung 5.2(a) gezeigte, halbleitende Probe, konnte bei Röntgendiffraktometriemessungen kein Ordnungsreflex nachgewiesen werden, d.h. die Unordnung des Fe/Mo Untergitters ist hoch. Trotz der hohen ASD zeigte diese Probe ein ferromagnetisches Verhalten ($M_S \sim 1\mu_B/\text{f.u.}$). Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur folgt oberhalb von 100K dem Hüpfprozesses über variable Distanzen mit dem Exponenten $\nu = 0,25$. Die Untersuchung des Hall-Effektes dieser Probe zeigte sowohl einen normalen als auch einen anomalen Beitrag [165].

Das in 5.2(b) gezeigte, metallische Transportverhalten wurde hingegen bei Proben mit ASD = 10 – 25% beobachtet. Zu tiefen Temperaturen hin zeigt $\rho(T)$ einen Anstieg des Widerstandes mit fallender Temperatur [135]. Bei der Untersuchung des Hall-Effektes in metallischen $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen wurde - wie auch bei den halbleitenden Proben - sowohl ein normaler als auch ein anomaler Beitrag zum Hall-Widerstand gefunden [166].

Das Verhalten des negativen MR-Effektes ist bei diesen Proben ebenfalls abhängig von dem Anteil an ASD. Wie in Abbildung 5.1(b) gezeigt, nimmt mit zunehmender Sättigungsmagnetisierung - und damit abnehmenden ASD - auch der Betrag des MR-Effektes zu. In diesem Zusammenhang diskutierten Sánchez et al. [135] das Modell des ASD-induzierten MR-Effektes. Bei einer geringen Anzahl von ASD ($\sim 10\%$) trägt die Ausrichtung der ungeordneten ASD-Regionen im Material zum MR-Effekt bei. Jedoch ist für dieses Modell ein spinabhängiger Transport notwendig. Es wird erwartet, daß mit zunehmendem ASD der Grad der Spinpolarisation - und damit der ASD-induzierte MR-Effekt - abnimmt.

In ihrer gerade erschienenen Publikation diskutieren Venimadhav et al. [163] die Eigenschaften von je zwei auf LaAlO_3 und SrTiO_3 Substraten gewachsenen Sr_2CrWO_6 Filmen. Die Breite der Rockingkurven der Filme ist $0,2^\circ - 0,6^\circ$ und damit etwa eine Größenordnung höher als bei den in dieser Arbeit diskutierten Proben. Die Proben wurden in einer Ar, respektive einer Ar/ O_2 (0,2% O_2) Atmosphäre mit PLD hergestellt¹⁵. Die in Ar/ O_2 gewachsenen Proben zeigen eine Unordnung von $\sim 17,5 - 20\%$. Die in Ar gewachsenen Proben sind hingegen ungeordnet. Anders als bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ und bei den von Philipp et al. [118, 121, 122] diskutierten, ungeordneten Sr_2CrWO_6 Filmen, sind die ungeordneten Proben von Venimadhav et al. nicht ferromagnetisch.

Bei den beiden auf LaAlO_3 gewachsenen Filmen konnte der elektrische Transport untersucht werden. Die Daten sind in Abbildung 5.36 dargestellt. Der ungeordnete Sr_2CrWO_6 Film zeigt oberhalb von $T = 100\text{K}$ ein VRH-Verhalten mit dem Koeffizienten $\nu = 0,25$. Der geordnete Sr_2CrWO_6 Film zeigt im Bereich $50\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ ein metallisches Verhalten mit der Abhängigkeit $\rho \propto T^2$. Dies deutet (siehe Kapitel 4) auf Elektron-Elektron-, respektive Elektron-Magnon-Streuung hin. Der Raumtemperaturwiderstand der metallischen Probe beträgt $\rho = 2,9 \cdot 10^{-3}\Omega\text{cm}$, und ist somit von der gleichen Größenordnung wie bei den hier diskutierten Proben. Im Gegensatz zu $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ trat bei beiden Filmen kein MR-Effekt auf [163].

Betrachtet man die Transporteigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sr_2CrWO_6 Filme, so zeigen sie in einigen Bereichen Gemeinsamkeiten mit den in der Literatur diskutierten Daten, zum anderen gibt es aber auch distinkte Unterschiede. Im Folgenden wird zunächst die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur und in einem zweiten Schritt dessen Magnetfeldabhängigkeit betrachtet.

Bei den hier diskutierten Proben handelt es sich um Filme mit hoher Cr/W Untergitter-

¹⁵An dieser Stelle sei angemerkt, daß die auf LaAlO_3 in Ar/ O_2 Atmosphäre gewachsene Probe eine unidentifizierte Fremdphase aufweist.

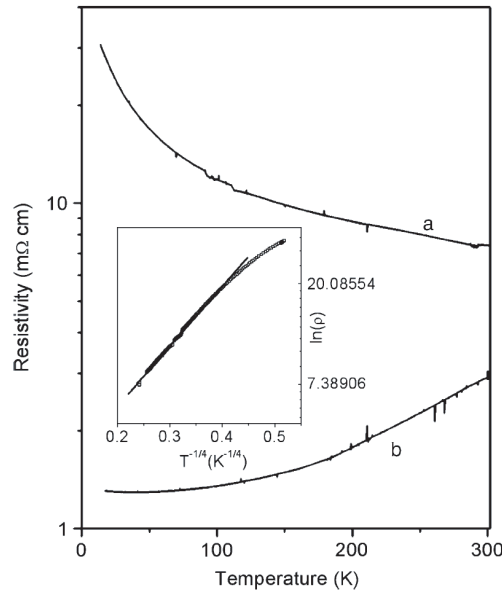


Abbildung 5.36: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Sr_2CrWO_6 Filmen gewachsen auf LaAlO_3 Substraten. (a) ungeordnete Probe. Der kleine Graph in der Darstellung zeigt das VRH-Verhalten der Probe bei Temperaturen $> 100\text{K}$. (b) geordnete Probe. [163]

unordnung. Aus diesem Grund wäre nach der Literatur ein VRH-Verhalten für alle Proben zu erwarten. Dieses tritt jedoch nur bei zwei Proben auf und ist zudem räumlich inhomogen. Das Verhalten der VRH-Proben könnte im Rahmen eines *perkolativen Modells* verstanden werden. Der Transport wird hierbei durch die Hüpfprozesse zwischen den mikroskopischen Regionen lokaler Untergitterordnung bestimmt. Diese Regionen sind eingebettet in einer isolierenden Matrix, in welcher keine Untergitterordnung vorliegt. Da somit der Transport von der lokalen Verteilung der geordneten Regionen abhängt, kann es zu Variationen des Transportverhaltens über eine Probe kommen, ebenso könnte lokal die in Abschnitt 4.7.1 diskutierte Perkolationschwelle p_c des Systems erreicht werden. Eine lokale Variation von $p \approx p_c$ könnte eine deutliche Veränderung von $\rho(T)$ der betreffenden Brücke hervorrufen, was auch den Unterschied in den spezifischen Widerständen der VRH-Brücken a und b von bis zu mehr als zwei Größenordnungen bei tiefen Temperaturen erklären würde.

Im Rahmen dieses Modells müßte für die metallischen Proben $p \gtrsim p_c$ gelten. In diesem Fall existierte ein perkolierender Pfad der geordneten Bereiche und das Transportverhalten würde von den Eigenschaften des geordneten Materials dominiert.

Bei tiefen Temperaturen, $T \leq T_{\text{Rmin}}$, zeigt sich für die metallischen Proben ein Anstieg von $\rho(T)$ mit fallender Temperatur - jedoch deutlicher ausgeprägt als bei den $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen (Abb. 5.2(b)). Der Anstieg des Widerstandes mit steigender Temperatur für $T_{\text{Rmin}} \leq T \leq T_{\text{Rmax}}$ ist qualitativ vergleichbar mit dem bei den in der Literatur diskutierten, geordneten Proben, jedoch gibt es quantitative Unterschiede. Bei den hier diskutierten Proben gilt in erster Näherung $\rho \propto \sqrt{T}$, wohingegen bei dem geordneten Sr_2CrWO_6 Film die Abhängigkeit $\rho \propto T^2$ auftrat [163].

Charakteristisch für die hier untersuchten, metallischen Sr_2CrWO_6 Filme ist ein Maximum von $\rho(T)$ und zu höheren Temperaturen ein mit steigender Temperatur fallender Widerstand. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens im Rahmen des Perkolationsmodelles wäre ein mit steigender Temperatur fallender Widerstand der ungeordneten Matrix, so daß ein zweiter Transportpfad - über die Matrix - zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Das veränderte Transportverhalten der metallischen gegenüber der VRH-Proben muß aber

nicht zwangsläufig mit einer Variation der lokalen Untergitterordnung zusammenhängen. Wie aus der TEM-Aufnahme, Abb. 5.20(b), zu sehen, ist die Grenzfläche zwischen der NdGaO_3 Zwischenschicht und dem Sr_2CrWO_6 Film rau. Auf Grund des nicht optimalen Wachstums des Sr_2CrWO_6 Films an der Grenzfläche könnten in diesem gestörten Bereich die Transporteigenschaften des Films lokal verändert sein. Somit würde sich der elektrische Widerstand der Probe aus den Widerständen der gestörten und der ungestörten Phase zusammensetzen. Bleibt man bei dem *Zwei-Phasen Modell*, so könnte die zweite, zum Transport beitragende Phase auch durch Nd^{3+} -Interdiffusion aus der NdGaO_3 Zwischenschicht in den Doppelperowskitfilm entstehen. Nach der EDAX-Analyse, Abb. 5.20(a), könnte eine Nd Dotierung - was gleichbedeutend ist mit einer Elektronendotierung des Doppelperowskits - stattgefunden haben. Hierbei kann der Doppelperowskitfilm allerdings nicht in eine klar definierte dotierte und undotierte Schicht unterteilt werden, wahrscheinlicher ist ein lokal variierender Dotierungsgradient.

Die Auswirkung einer Nd^{3+} Dotierung auf die Materialeigenschaften wurde bei polykristallinen $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ [95, 132, 60] und $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ [131] Bulkproben untersucht. Für das dem Sr_2CrWO_6 ähnliche $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ zeigt sich, daß das auf dem A-Platz eingebaute Nd^{3+} einen signifikanten Einfluß auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften des Materials hat. Obwohl das Nd^{3+} deutlich kleiner ist als das Sr^{2+} , $r_{\text{Nd}(3+)} = 1,27\text{\AA} < r_{\text{Sr}(2+)} = 1,44\text{\AA}$ [145], bleibt bis $x = 0,4$ das Volumen der Einheitszelle konstant. Dies beruht darauf, daß der sterische Effekt, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Radien der A-Ionen, den elektronischen Effekt, die Expansion der (Fe,Mo)-O Bindungslängen auf Grund des zusätzlichen Elektrons, aufwiegt [132]. Mössbauer-Spektroskopie am Mo Ion zeigte, daß der Einbau von Nd^{3+} zu einer Elektronendotierung am Mo-Ion führt [95]. Nach Rubi et al. [132] führt dies zu einer Erhöhung von T_C (siehe auch die Diskussion in Kapitel 3), wohingegen Habib et al. [60] keine Abhängigkeit von T_C vom Dotierungsgrad x feststellen konnten. Beide Studien zeigten, daß mit zunehmendem x die Anzahl der ASD zunimmt. Gleichzeitig nimmt mit der Zunahme an paramagnetischen Nd^{3+} Ionen sowohl die Sättigungsmagnetisierung, als auch die Stärke des MR-Effektes (Abb. 5.37(a)) in den Proben ab. Ebenso sensitiv reagiert das $\rho(T)$ auf die Dotierung, siehe Abbildung 5.37(b). In wieweit die Veränderung der Magnetotransporteigenschaften jedoch auf die Elektronendotierung durch das Nd^{3+} oder auf die

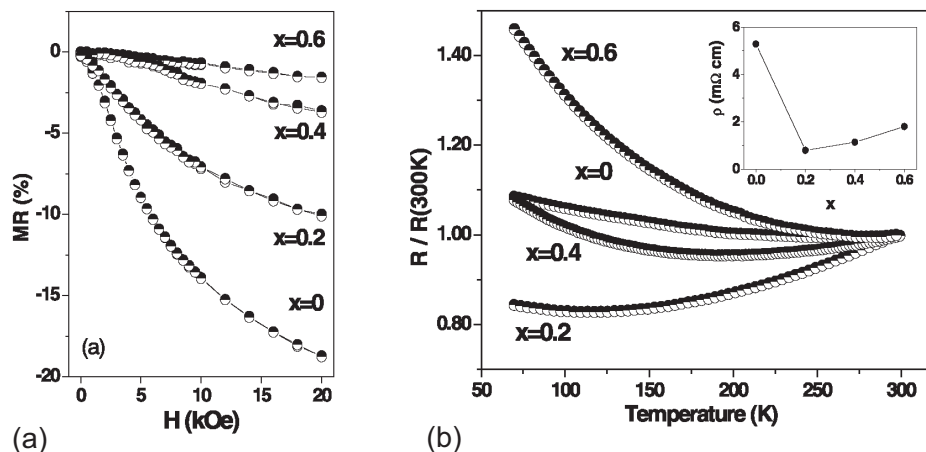


Abbildung 5.37: Einfluß des Grades der Dotierung x auf die Eigenschaften von $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$. [132] (a) $MR(H)$ bei $T = 10\text{K}$. (b) $R/R(300\text{K})$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Im kleinen Graphen rechts oben ist das Verhalten des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Dotierung x dargestellt.

damit verbundene Erhöhung der ASD - und einer damit möglicher Weise verringerten Spinpolarisation - zurückzuführen ist, bleibt Gegenstand der aktuellen Forschung [132].

Bei den hier untersuchten, metallischen Sr_2CrWO_6 Filmen kann eine Nd^{3+} Dotierung nicht auf Grund der Sättigungsmagnetisierung - da diese bereits gegenüber einer geordneten Probe stark reduziert ist - oder auf Grund einer Variation von T_C nachgewiesen werden, da T_C oberhalb des experimentell zugänglichen Bereiches liegt. Noch dazu ist - sollte eine Nd^{3+} Dotierung vorliegen - zu erwarten, daß die Proben einen lokal variierenden Nd^{3+} Gradienten aufweisen. Um dies direkt nachzuweisen, wären EDAX Messungen mit höherer Sensitivität an mehreren Stellen notwendig.

Vor der nun folgenden Diskussion der Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes der metallischen und VRH-Proben im Rahmen des *Perkolations-* respektive *Zwei-Phasen-Modells*, sollen zunächst die Auswirkungen eines äußeren Magnetfeldes auf einen ungeordneten Doppelperowskiten an Hand von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ gezeigt werden.

Das Verhalten einer moderat ungeordneten Probe im Magnetfeld ist in Abbildung 5.38 für $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ schematisch dargestellt. Im Nullfeld, Abbildung 5.38(a), sind die geordneten Bereiche durch antiferromagnetische Fe-O-Fe Barrieren von einander getrennt. Durch das anlegen eines magnetischen Feldes, siehe Abbildung 5.38(b), werden die geordneten Bereiche im Feld ausgerichtet, was die Tunnelwahrscheinlichkeit eines spinpolarisierten Elektrons zwischen diesen Bereichen erhöht. Zudem kommt es an den Randbereichen der Fe-O-Fe Barrieren zu einem partiellen Aufbrechen der antiferromagnetischen Ordnung und somit zu einem *Ausdünnen* der Barriere [49].

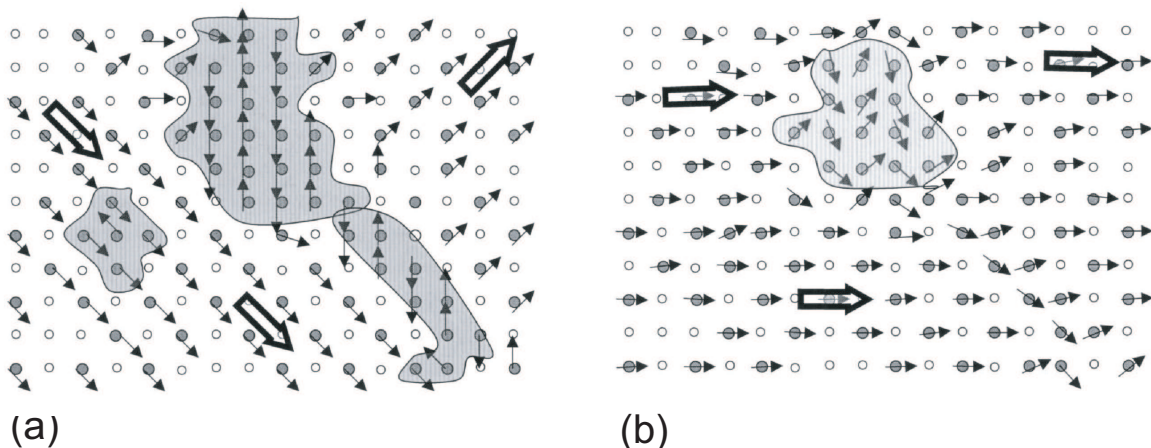


Abbildung 5.38: Schematische, zweidimensionale Darstellung der Fe/Mo Untergitterunordnung in einer $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Probe. Mo Atome sind als offene und Fe Atome als ausgefüllte Kreise dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Fe Momente als Pfeile gezeichnet. (a) ohne äußeres Feld, (b) mit äußerem Feld. [49]

Ob sich die Mo-O-Mo Bereiche paramagnetisch [49] oder ferromagnetisch [110] verhalten, ist umstritten (siehe Kapitel 2), es wird jedoch davon ausgegangen, daß die antiferromagnetischen Fe-O-Fe Bereiche den magnetischen Streuprozess dominieren [134].

Aus diesem Bild ergibt sich ein negativer MR-Effekt, da mit zunehmendem äußeren Feld eine Abnahme der magnetischen Streuzentren erreicht wird.

Betrachtet man das Verhalten des negativen $MR(H)$ bei hohen Feldern in Abhängigkeit von der Temperatur, so wurde für geordnete $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme unterhalb der Curie-Temperatur

ein mit steigender Temperatur fallender Wert von $|MR(8T)|$ gefunden [166]. Im Bereich $T < 150\text{K}$ fällt $|MR(8T)|$ von $\sim 9\%$ auf $\sim 3\%$. Dieser Effekt wurde einem Tunnelprozeß durch Korngrenzen zugeschrieben. Im Bereich $150\text{K} < T < 300\text{K}$ ist $|MR(8T)|$ nahezu konstant. Bei T_C ergab sich ein deutliches lokales Maximum, der $|MR(8T)|$ steigt von $\sim 3\%$ bei Raumtemperatur auf $\sim 4,5\%$ bei T_C . Für $T > T_C$ ging $MR(8T)$ gegen Null [166].

Ebenso wird für polykristalline Bulkproben, wie z.B. $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeMoO}_6$, BaSrFeMoO_6 und $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, ein mit steigender Temperatur sinkender $|MR(12T)|$ berichtet (die Messungen wurden bei Temperaturen $T < T_C$ durchgeführt) [28]. In diesem Fall wird der negative MR-Effekt auf ein spinabhängiges Tunneln zwischen den einzelnen Materialkörnern zurückgeführt. Bei dem monoklinischen Polykristall $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T_C \sim 540\text{K}$) zeigte der negative MR-Effekt eine Hysterese von $MR(H)$ bei Temperaturen bis zu $T = 280\text{K}$. Bemerkenswert ist, daß der maximale hysteretische Effekt bei Feldern $H_{M\text{max}}$ oberhalb der Koerzitivfelder H_C erreicht wird. Dies wird damit begründet, daß das spinabhängige Tunnelverhalten durch die Magnetisierung der Grenzfläche dominiert wird, welche magnetisch härter zu sein scheint als bei dem Bulkmaterial [28]. Dieser Doppelperowskit durchläuft zusätzlich bei der Temperatur $T_S \sim 110\text{K}$ einen magnetischen und strukturellen Übergang. Unterhalb von T_S nimmt das Koerzitivfeld H_C stark zu und die Richtung der leichten Achse der Magnetisierung verändert sich (für Details siehe [28] und Referenzen darin). Ebenso ist das Verhalten des Magnetotransports für $T < T_S$ komplexer. Unterhalb von $T \sim 50\text{K}$ tritt ein *anisotroper, positiver MR-Effekt* auf [28, 144]. Dessen physikalische Ursache ist noch unverstanden.

Betrachtet man zunächst die qualitativen Eigenschaften des MR-Effektes der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, hochresistiven VRH-Brücken, so sind diese im Einklang mit dem VRH-Modell. Zum einen zeigt sich keine Anisotropie des Verhaltens, da der Hüpfprozeß den Transport dominiert. Zum anderen ist der MR-Effekt negativ und $|MR(14T)|$ nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies kann im Rahmen des oben diskutierten Modelles für die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes, siehe Abb. 5.38, verstanden werden.

Für $|MR(14T)|$ ergeben sich zwei charakteristische Temperaturbereiche, für $25\text{K} \leq T \leq 125\text{K}$ gilt in erster Näherung $|MR(14T)| \propto T^{-1,2}$ und für $T \geq 175\text{K}$ gilt $|MR(14T)| \propto T^{-3,5}$. Da für den ausführlich in [166] diskutierten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Film keine quantitative Auswertung des $|MR(8T)|$ für die beiden Temperaturbereiche $T \leq 150\text{K}$ und $150\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ angegeben ist, kann kein quantitativer Vergleich der Temperaturabhängigkeiten durchgeführt werden. Die Veränderung der Temperaturabhängigkeit des $|MR(14T)|$ zu hohen Temperaturen, welche zusammen mit der Veränderung der Kurvenform des $MR(H)$ auftritt, läßt sich nicht aus einem einfachen VRH-Modell ableiten.

Die metallischen Proben zeigen ein deutlich ausgeprägtes, anisotropes MR-Verhalten. In der Meßgeometrie G1 ist $MR(14T)$ unterhalb von $T \sim 100\text{K}$ positiv, wohingegen bei einem in der Probenebene angelegten Magnetfeld, G2 und G3, $MR(14T)$ negativ ist. Diese Anisotropie im MR-Effekt könnte auf dem von Petrone et al. [3, 117] vorgeschlagenen, zweidimensionalen Verhalten des Transportprozesses (siehe Abschnitt 2.6) beruhen. Da die Sr_2CrWO_6 Filme auf Grund des epitaktischen Wachstums eine tetragonale Verspannung in Richtung der c-Achse aufweisen, könnte dies den Überlapp der d_{yz} und d_{zx} Orbitale verringern¹⁶. Somit könnte dies eine Anisotropie in der Hüpfamplitude $t_{\text{FM}}(xy) \neq t_{\text{FM}}(yz) = t_{\text{FM}}(zx)$ verursachen. Die ab-Ebene hätte damit eine gegenüber den anderen Ebenen veränderte Hüpfamplitude - was sich auf die Transporteigenschaften in dieser Ebene auswirken sollte. Um jedoch auch das isotrope MR-Verhalten zu hohen Temperaturen hin erklären zu können, wäre es zudem erforderlich, daß mit zunehmender Temperatur die thermische Anregung groß genug wird, um diese Anisotropie der Hüpfamplitude zu kompensieren. Um zu klären, ob dieses Verhalten mit dem

¹⁶Die Kristallrichtungen a, b, c entsprechen den in Abschnitt 2.6 verwendeten Raumrichtungen x, y, z.

Modell von Petrone et al. [117] vereinbar ist, müßte das Modell um nichtisotrope Hüpfamplituden erweitert und für Sr_2CrWO_6 neu berechnet werden. Jedoch könnten die eventuell vorhandenen Grenzflächeneffekte die theoretische Berechnung des Systems erschweren.

Eine weitere Ursache wäre - im Rahmen des Zwei-Phasen-Modells - daß der Transport zu tiefen Temperaturen hin von der *zweiten Phase* dominiert wird. Ob durch eine gestörte Grenzflächenschicht, oder eine (graduelle) Nd^{3+} Dotierung der Sr_2CrWO_6 Filme, jedoch eine solche Anisotropie im MR-Verhalten verursachen werden kann, ist fraglich. Nach Rubi et al. [132] hat eine Nd^{3+} Dotierung zwar einen signifikanten Einfluß auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften von polykristallinen Proben, allerdings liegen keine Ergebnisse zu Untersuchungen von einer Nd^{3+} Dotierung an Einkristallen oder dünnen Filmen vor. Somit können diese Eigenschaften nicht ohne eine Überlagerung mit dem durch die Polykristallinität des Materials verursachten Verhaltens studiert werden.

Zudem wurde auch bei polykristallinem $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ein anisotroper, positiver MR-Effekt bei tiefen Temperaturen gemessen [144]. Dies ist ein Indikator dafür, daß noch ein weiterer, intrinsischer Effekt die komplexen MR-Eigenschaften verursachen könnte.

Die Änderung des Verhaltens von $|MR(14T)|$ bei $T \leq 25\text{K}$ ist korreliert mit einem Anstieg von $\rho(T)$ zu tiefen Temperaturen. Dies deutet auf einen zusätzlichen Streumechanismus hin, welcher auch die Ursache für das beobachtete Verhalten von $|MR(14T)|$ in diesem Temperaturbereich sein könnte.

Bei Temperaturen $T \geq 175\text{K}$ zeigt $|MR(14T)|$ ein ähnliches Verhalten wie die VRH-Proben, jedoch eine unterschiedliche $\rho(T)$ Abhängigkeit. Es scheint so, als ob der Prozeß, welcher das Hochtemperaturverhalten des $|MR(14T)|$ bei den VRH-Brücken dominiert, auch für die metallischen Proben relevant ist.

Des weiteren zeigt der MR-Effekt bei den metallischen Proben eine ausgeprägte Hysterese. Eine Ursache dieser Hysterese könnte die bei Abbildung 5.38 diskutierte Verringerung von Transportbarrieren mit zunehmendem Feld und ein magnetisch härteres Verhalten der Barrierengrenzen sein. Dieser Mechanismus beruht jedoch auf dem spinabhängigen Tunneln, wie bei $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ diskutiert [28]. Da jedoch angenommen wird (siehe z.B. [135]), daß mit zunehmenden ASD die Spinpolarisation abnimmt, so ist dieser Mechanismus als mögliche Ursache des hier beobachteten Hysterese-Effektes fraglich.

Die Eigenschaften von $|MR(14T)|$ der niederresistiven VRH-Brücken zeigen einen Übergang vom Verhalten der hochresistiven VRH-Brücken zu dem der metallischen Proben. Der MR-Effekt ist für alle Geometrien negativ, dennoch zeigt sich für $T < 125\text{K}$ eine Anisotropie im MR. Der Hüpfprozeß dominiert also in diesem Temperaturbereich nicht vollständig die Magnetotransporteigenschaften, es zeigt sich eine Überlagerung mit dem bei den metallischen Proben dominierenden Prozeß.

Im Rahmen des Perkulationsmodelles befinden sich die niederresistiven VRH-Brücken gerade an der Perkulationsschwelle $p \approx p_c$, an welcher der Übergang von dem hochresistiven zu dem metallischen Verhalten stattfindet. Dies zeigt sich sowohl im Verhalten des $\rho(T)$, als auch im MR-Effekt. Äquivalent wäre bei den niederresistiven Brücken - im Zwei-Phasen Modell betrachtet - die Nd^{3+} Dotierung, respektive die gestörte Region an der Grenzfläche, gerade ausreichend, um das Transportverhalten zu beeinflussen. Jedoch ist sie nicht hoch genug, um es - wie bei den metallischen Proben - zu dominieren.

Zusammenfassung der Diskussion

Um die reichhaltigen Transporteigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Filme des Doppelperowskites Sr_2CrWO_6 zu untersuchen, wurden zwei Modelle vorgeschlagen. Zum einen das *Perkulationsmodell*, bei dem die lokale Untergitterordnung über das Transportver-

halten der Probe entscheidet, und zum anderen das *Zwei-Phasen Modell*, bei dem eine lokal variierende, graduelle Nd^{3+} Dotierung (respektive eine gestörte Region an der Grenzfläche $\text{NdGaO}_3/\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$) eine Veränderung der Transporteigenschaften verursacht.

- Die hochresistiven VRH-Brücken zeigen eine Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $\rho(T)$, welche qualitativ auch für andere, nicht geordnete Doppelperowskitfilme beobachtet wurde. Im Gegensatz zu den in der Literatur diskutierten Filmen wurde bei diesen VRH-Brücken ein MR-Effekt beobachtet. Sie zeigen ein isotropes Verhalten von $|MR(14T)|$ für die unterschiedlichen Meßgeometrien, was im Rahmen des Modelles des Hüpftransports über variable Distanzen zu erwarten ist. Die abrupte Veränderung der Temperaturabhängigkeit von $|MR(14T)|$ bei hohen Temperaturen, welche auch in den anderen Proben auftritt, scheint eine allgemeine Eigenschaft aller Filme zu sein und folgt nicht direkt aus dem VRH-Modell.

Im Rahmen des Perkulationsmodelles zeigen diese Brücken ein Verhalten, wie es für nicht-perkolierende Systeme, $p < p_c$, erwartet wird. Bei der Interpretation im Zwei-Phasen Modell wird der Transport der hochresistiven VRH-Brücken als ein von der zusätzlichen Phase unbeeinflusstes Verhalten betrachtet, der VRH-Prozeß dominiert den Transport.

- Die metallischen Proben haben komplexe Transporteigenschaften, welche sich nicht mit einem der Standardtransportmodelle erklären lassen. Für $T \lesssim 165\text{K}$ ist das Transportverhalten von $\rho(T)$ qualitativ ähnlich zu den in der Literatur diskutierten, geordneten Proben, jedoch quantitativ zeigen die metallischen Proben einen deutlich geringeren Anstieg des Widerstandes mit steigender Temperatur.

Geht man im Rahmen des Perkulationsmodelles davon aus, daß für die metallischen Proben $p > p_c$ gilt, so würde nach diesem Modell der Transport durch die geordneten Bereiche dominiert. Für diesen Fall würde erwartet, daß - unter der Annahme der zu tiefen Temperaturen isolierenden Eigenschaften des ungeordneten Bereichs - die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur dem der geordneten Proben entspräche. Somit zeigt sich an dieser Stelle eine Schwäche des auf der Perkulation der geordneten Bereiche beruhenden Modells.

Eine Elektronendotierung von Sr_2CrWO_6 mit Nd^{3+} kann das Transportverhalten, auf Grund des zusätzlich zur Verfügung stehenden Ladungsträgers, stark beeinflussen. Somit ist das $\rho(T)$ Verhalten der metallischen Proben für $T \lesssim 165\text{K}$ mit dem Zwei-Phasen Modell vereinbar, unter der Annahme, daß der Grad der Nd^{3+} Dotierung zumindest in einem Bereich nahe der Grenzfläche zur NdGaO_3 Zwischenschicht ausreichend ist, um ein solches Transportverhalten der Nd^{3+} dotierten Phase zu erlauben.

Der Abfall des Widerstandes mit steigender Temperatur für $T \gtrsim 165\text{K}$ könnte im Zwei-Phasen Modell als eine Überlagerung der Transporteigenschaften beider Phasen interpretiert werden.

Der MR-Effekt der metallischen Proben zeigt eine prägnante Anisotropie bei tiefen Temperaturen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre eine durch die leichte tetragonale Verspannung der Doppelperowskitzelle (Gitterfehlpassung Substrat - Doppelperowskit 0,3%) induzierte Anisotropie im Überlapp der Orbitale. Damit verbunden wäre eine Anisotropie in der Hüpfamplitude, welche dieses veränderte Transportverhalten bedingen könnte. Ein wichtiges Kriterium für die Relevanz dieses Modelles ist, daß mit zunehmender Temperatur auf Grund der thermischen Anregung die Anisotropie in der Hüpfamplitude kompensiert werden kann, um somit das bei hohen Temperaturen beobachtete, *isotrope* Verhalten von $|MR(14T)|$ zu erklären.

Bei einem polykristallinen Doppelperowskiten, $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, wurde ebenfalls eine Anisotropie im MR-Effekt beobachtet. Somit könnte auch eine andere intrinsische Ursache

dieses Verhalten bedingen.

- Die niederresistiven VRH-Brücken zeigen ein Verhalten am Übergang zwischen den hochresistiven VRH-Brücken und den metallischen Proben. Im Rahmen des Perkulationsmodelles würde das Verhalten dieser Proben dadurch interpretiert, daß für diese Brücken die Perkulationsschwelle gerade erreicht ist, $p \sim p_c$.

Im Zwei-Phasen Modell zeigt das Verhalten der niederresistiven VRH-Brücken eine zunehmende Bedeutung der zweiten Phase auch für die Magnetotransporteigenschaften. Allerdings ist ihr Einfluß nicht groß genug, um den Transport zu dominieren.

- Für $T > 175\text{K}$ ist das Magnetotransportverhalten aller Proben ähnlich, wenn auch nicht gleich. Beim $\rho(T)$ treten in diesem Bereich unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten von VRH- und metallischen Proben auf. Eine mögliche Erklärung für die andere Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der metallischen Proben wäre im Zwei-Phasen Modell eine Überlagerung der Transporteigenschaften der beiden Phasen. Im Perkulationsmodell wäre in diesem Temperaturbereich der Widerstand für den Transport über den Perkulationspfad ähnlich dem der ungeordneten Matrix, so daß es ebenfalls zu einer Überlagerung der Eigenschaften käme.

Die Ähnlichkeit der Temperaturabhängigkeit von $|MR(14\text{T})|$ bei den Proben ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Transportprozesse bei allen Proben möglicherweise eine gemeinsame Ursache haben.

Betrachtet man die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes in diesem Temperaturbereich, so zeigt sich, daß die Daten mit dem Modell des großen Spinpolarons im paramagnetischen Regime fitbar sind. Dieses Verhalten steht zunächst im Widerspruch zu dem mit SQUID Magnetometer bestimmten $T_C > 400\text{K}$, da erst oberhalb von T_C ein solches Verhalten zu erwarten ist.

Wenn man - trotz der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $\rho(T)$ - davon ausgeht, daß der Magnetotransport für $T > 175\text{K}$ durch die Hüpfprozesse von Spinpolaronen dominiert wird, so muß dieses Verhalten in Einklang mit den ferromagnetischen Eigenschaften der Proben gebracht werden. Da dieses Verhalten unabhängig von der untersuchten Probe auftritt, so ist die Ursache des MR-Verhaltens in den Transporteigenschaften der ungeordneten Sr_2CrWO_6 Schicht begründet und in erster Näherung unabhängig von der Nd^{3+} Dotierung, respektive Perkolation.

Eine mögliche Erklärung dieser Transporteigenschaften beruht auf dem Verhalten der ungeordneten Cr-O-Cr und W-O-W Bereiche. In Analogie zu der bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ geführten Diskussion (siehe Abschnitt 2.5) ist zu erwarten, daß ein auf einem W-Platz eingebautes Cr sich antiferromagnetisch anordnet, $\text{Cr}\uparrow\text{-O-Cr}\downarrow\text{-O-Cr}\uparrow$. Dies führt zwar zu einer Reduktion der Sättigungsmagnetisierung, stabilisiert aber das ferromagnetische Verhalten. Für ein Mo auf einem Fe Platz gibt es bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ verschiedene Vorhersagen: schwach ferromagnetisches [110] oder paramagnetisches Verhalten [49]. Auf Grund der antiferromagnetischen Kopplung von Fe-O-Fe und Fe-O-Mo ist der Beitrag der Mo-O-Mo-O-Mo Bereiche zum Magnetismus der gesamten Probe jedoch vernachlässigbar [134]. Überträgt man diese Aussage auf Sr_2CrWO_6 , so ergibt sich das Szenario der antiferromagnetischen Kopplung zwischen Cr-O-Cr und Cr-O-W, und dem nicht geklärten Verhalten der W-O-W-O-W Bereiche. Unter der Annahme, daß W-O-W-O-W bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch ordnet und bei $T \sim 175\text{K}$ in den paramagnetischen Zustand überginge, hätte dieses nur einen geringen Einfluß auf das magnetische Verhalten der gesamten Probe, verursachte jedoch möglicher Weise die hier beobachteten Konsequenzen für das Magnetotransportverhalten.

Der Einfluß von paramagnetischen B' Ionen auf den Magnetotransportprozeß bei ungeordneten Doppelperowskiten ist noch ungeklärt. Dies mag dadurch bedingt sein,

daß dieser Effekt nur bei stark ungeordneten Proben relevant ist. Da für ungeordnete $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme kein signifikanter MR-Effekt berichtet wurde (siehe [135, 165]) und bei polykristallinen Proben das Verhalten der Korngrenzen den MR dominiert, steht eine Überprüfung dieser These aus.

- Die Hysterese des MR-Effektes bei tiefen Temperaturen könnte durch einen spinabhängigen Tunnelprozeß hervorgerufen werden. Da jedoch vermutlich die Spinpolarisation mit zunehmendem ASD abnimmt [135], ist dieser Mechanismus als physikalische Ursache des Hystereseeffektes fraglich.
- Der in Abschnitt 5.5.1 diskutierte Hall-Effekt der Proben ist nichtlinear in dem untersuchten Magnetfeldintervall. Es wurde gezeigt, daß - wie bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen - das Einband-Modell nicht anwendbar ist. Weiterführende Untersuchungen, wie z.B. Messungen bis hin zu höheren Feldern (z.B. $\sim 50\text{T}$) respektive tieferen Temperaturen (z.B. $\sim 50\text{mK}$) wären notwendig, um zu überprüfen, ob unter solchen Bedingungen ein lineares Verhalten erreicht werden kann.

5.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Wachstum und die physikalischen Eigenschaften von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen untersucht. Die epitaktisch auf SrTiO_3 Substraten gewachsenen Proben zeigen eine hohe kristalline Qualität, d.h. keine Fremdphasen und eine geringe Mosaizität (Halbwertsbreite der Rockingkurve $\text{FWHM}(\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{SrTiO}_3) \sim 0,02^\circ - 0,035^\circ$). Die Proben haben keine Cr/W Untergitterordnung, aus Röntgendiffraktometriemessungen ergibt sich $\text{ASD} > 40\%$. Bei den optimalen Wachstumsbedingungen für den Doppelperowskitfilm verlieren die verwendeten SrTiO_3 Substrate jedoch ihre isolierenden Eigenschaften, weshalb keine Magnetotransportexperimente an auf SrTiO_3 gewachsenen Sr_2CrWO_6 Filmen durchgeführt werden können.

Um dennoch die Magnetotransporteigenschaften von Sr_2CrWO_6 Filmen - unter Beibehaltung der hohen kristallinen Qualität der Doppelperowskitschicht - untersuchen zu können, erfolgte die Implementierung einer isolierenden, $\sim 7\text{nm}$ dünnen NdGaO_3 Zwischenschicht. Die Dicke des NdGaO_3 Films ist ausreichend, um die isolierenden Eigenschaften des Substrates während des Doppelperowskitwachstums zu erhalten. Zudem findet ein epitaktisches Wachstum von Sr_2CrWO_6 statt, welches in der Filmebene die Gitterkonstanten des SrTiO_3 Substrates aufweist. Auf Grund der niedrigen Gitterfehlpassung zwischen SrTiO_3 und dem kubischen Sr_2CrWO_6 Bulkmaterial von $\sim 0,3\%$ sind die Filme nur gering tetragonal verspannt.

Bei den auf der NdGaO_3 Zwischenschicht gewachsenen Sr_2CrWO_6 Filmen läßt sich eine ähnliche Kristallqualität erreichen, wie bei den direkt auf SrTiO_3 gewachsenen. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven von Sr_2CrWO_6 ergaben sich zu $\text{FWHM}(\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3) \geq 0,04^\circ$, die Mosaizität der auf der Zwischenlage gewachsenen Doppelperowskitschicht ist also etwas erhöht. Die Filme zeigen ebenfalls keine Cr/W Untergitterordnung. Eine strukturelle Untersuchung der Proben mit TEM zeigte, daß der Doppelperowskit trotz einer rauhen Grenzfläche zu der Zwischenschicht einkristallin geordnet aufwächst. Eine EDAX Analyse ergab, daß zum einen das Cr:W Verhältnis im Film stöchiometrisch vorliegt und wies zum anderen auf eine mögliche Interdiffusion von Nd in den Sr_2CrWO_6 Film hin. Magnetisierungsmessungen mittels eines SQUID Magnetometers zeigten, daß die Curie-Temperatur der Proben oberhalb von 400K liegt und daß die Sättigungsmagnetisierung der Filme im Vergleich zum Bulkmaterial stark reduziert ist: $M_S(\text{Bulk}, T = 300\text{K}) = 0,65\mu_B/\text{f.u.}$; bei den Filmen konnte bis zu $M_S(\text{Film}, T = 300\text{K}) = 0,34\mu_B/\text{f.u.}$ erreicht werden.

Die Untersuchung der Magnetotransporteigenschaften dieser Sr_2CrWO_6 Filme ergab ein kom-

plexes Verhalten - es traten Proben mit VRH-Verhalten, wie auch solche mit einer metallischen Widerstandscharakteristik auf. Die Transporteigenschaften der Proben wurden im Rahmen eines Perkulations- und eines Zwei-Phasen-Modells diskutiert. Bei dem Perkulationsmodell ist das Transportverhalten der Proben bedingt durch das perkulative Verhalten von Regionen mit lokaler Cr/W Untergitterordnung. Dieses Modell zeigt jedoch Schwächen, wie z.B. bei der quantitativen Diskussion der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der metallischen Proben. Das Zwei-Phasen Modell erklärt das Verhalten der Proben durch das Auftreten einer *zweiten Phase*, welche bei den metallischen Proben den Transport bei tiefen Temperaturen dominiert. Die Ursache dieser zweiten Phase könnte in einer Dotierung der Sr_2CrWO_6 Filme mit Nd^{3+} bedingt sein. Diese Elektronendotierung des Doppelperowskitfilms sollte auf Grund des Interdiffusionsprozesses einen - lokal variierenden - Gradienten aufweisen.

Der MR-Effekt zeigt ein variantenreiches Verhalten. Mögliche Modelle hierfür wurden qualitativ diskutiert, die physikalischen Ursachen können jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Um Aufschluß über die Relevanz der hier diskutierten Modelle und die weiteren Eigenschaften von Sr_2CrWO_6 Filmen zu erhalten, wären zusätzliche Experimente notwendig. Einige Möglichkeiten sollen im Folgenden kurz aufgezeigt werden:

- Eine Möglichkeit, um zwischen dem Perkulations- und dem Zwei-Phasen-Modell unterscheiden zu können, wäre die Untersuchung der Proben mit einem Tieftemperatur-STM (engl. *Scanning Tunneling Microscope*). Bei tiefen Temperaturen müßten nach dem Perkulationsmodell Regionen mit hoher Leitfähigkeit, eingebettet in einer isolierenden Matrix, beobachtbar sein. Diese Untersuchung würde daher Auskunft über eine räumlich inhomogene Verteilung der ASD geben. Trifft jedoch das Zwei-Phasen Modell zu, so ist, unter der Annahme einer homogenen Verteilung der ASD, eine derartige Variation der Leitfähigkeit nicht zu erwarten.
- Eine Analyse der Proben mit EDAX bei erhöhter Sensitivität und Ortsauflösung könnte nähere Aufschlüsse über eine mögliche Nd^{3+} Dotierung und deren räumliche Verteilung geben.
- Ebenso wäre es hilfreich, den Einfluß einer Nd^{3+} Dotierung auf die Magnetotransporteigenschaften näher zu untersuchen. Durch die Herstellung von $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ Filmen (oder Einkristallen) könnten die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Dotierung x studiert werden - ohne daß die bei den Polykristallen zusätzlich auftretenden Korngrenzeffekte die Messungen beeinflussen. Bei Sr_2CrWO_6 ist die Untersuchung der Transporteigenschaften in Abhängigkeit einer Nd^{3+} Dotierung diffiziler, da der mögliche Einfluß der NdGaO_3 Zwischenschicht nicht vernachlässigt werden kann. Eine gezielte Dotierung sollte das Transportverhalten des Doppelperowskites beeinflussen, jedoch wäre eine Quantifizierung des Effektes schwierig. Eine weitere Möglichkeit wäre das Wachstum von $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CrWO}_6$ auf anderen Substraten, allerdings ist die kristalline Qualität des Doppelperowskitfilms hierbei auf Grund einer größeren Gitterfehl-anpassung deutlich reduziert (siehe [118]).
- Die Untersuchung von $\rho(T)$ ergab eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für die VRH- und die metallischen Proben bei $T > 200\text{K}$. Transportmessungen im Regime hoher Temperaturen bis $T \sim 800\text{K} \gg T_C$ könnten Aufschluß darüber geben, ob dieses Verhalten auch bei höheren Temperaturen - insbesondere bei Temperaturen nahe T_C - Bestand hat.

- Näheren Aufschluß über die physikalische Ursache der Anisotropie des MR-Effektes ergäbe eine geometrieabhängige Messung des Transportverhaltens von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen - in Analogie zu den hier diskutierten Untersuchungen. Dieses wäre ebenso für das Material $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ interessant, welches in polykristalliner Form ebenfalls einen anisotropen MR aufweist. Durch die Herstellung des Materials in Form eines Einkristalls oder dünnen Films könnte dieses Verhalten genauer studiert werden. Ebenso wäre die Messung des Magneto-Optischen Kerr-Effektes interessant, um damit die magnetische Anisotropie der Proben zu untersuchen.
- Eine erneute, detaillierte Untersuchung des MR-Effektes in geordneten und ungeordneten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen bei hohen Temperaturen und hohen Feldern könnte Aufschluß geben über die These eines möglichen Ferromagnet-Paramagnet Überganges im Verhalten der B' Ionen, deren nächste Nachbarn ebenfalls B' Ionen sind.
Da für die ungeordneten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme kein MR-Effekt auftrat, könnte eine Erweiterung des zugänglichen Feldbereiches durch die Verwendung von gepulsten Magnetfeldern bis hin zu $\sim 50\text{T}$ (vergleiche [164]) neue Erkenntnisse bringen.
- Um die Eigenschaften eines Sr_2CrWO_6 Films mit vollständiger Untergitterordnung untersuchen zu können, wäre die Realisierung des Doppelperowskit-Wachstums in einem Heteroepitaxieprozeß notwendig. Hierbei erfolgt das Wachstum auf einem (111)-orientierten SrTiO_3 Substrat, auf welches - durch die Verwendung von zwei Targets - abwechselnd jeweils eine Monolage SrCrO_3 und SrWO_3 aufgebracht wird. Die Optimierung eines solchen Prozesses ist sehr aufwändig, da z.B. die Wachstumsparameter der Perowskitschichten sehr genau bekannt sein müssen. Zusätzlich müßten einige Parameter - wie Wachstumstemperatur und Atmosphäre - kompatibel sein, um diesen Prozeß realisieren zu können.

Natürlich kann diese Aufzählung nur einen sehr begrenzten Teil der reichhaltigen experimentellen Möglichkeiten zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften dieser Doppelperowskitfilme aufzeigen.

Hinsichtlich einer zu Beginn dieses Kapitels angesprochenen, möglichen technologischen Anwendbarkeit dieses Materials kann noch kein abschließendes Urteil gefällt werden. Zunächst müssen noch eine Reihe an physikalischen Fragestellungen, z.B. bezüglich der Transporteigenschaften, geklärt werden. Auch steht der experimentelle Nachweis der Halbmetallizität von Sr_2CrWO_6 noch aus.

Ob eine Realisierung eines moderaten Grades an Unordnungsdefekten in Verbindung mit einer hohen kristallinen Qualität der Proben erreicht werden kann, oder ob eine Untergitterordnung nur bei einer reduzierten Kristallinität der Filme vorkommt, ist ebenfalls von technologischer Relevanz und bedarf der weiteren Untersuchung.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die experimentell nachgewiesene, hohe Curie-Temperatur - in Kombination mit der Vorhersage der Halbmetallizität aus den Bandstrukturrechnungen - macht die ferromagnetischen Doppelperowskite, wie Sr_2CrWO_6 und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, zu interessanten Materialien für eine mögliche Anwendung in der Spinelektronik. Obwohl die Doppelperowskite seit nun über 40 Jahren bekannt sind, so gibt es immer noch Aspekte der Physik dieser Materialien, welche der Klärung bedürfen.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zwei thematische Schwerpunkte gesetzt. Im grundlagenorientierten Teil der Arbeit wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, Experimente zum magnetischen Austauschmechanismus in den ferromagnetischen Doppelperowskiten durchgeführt. Im anwendungsnahen Schwerpunkt, Kapitel 5, stand das Wachstum und die Charakterisierung von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen im Mittelpunkt.

Die Motivation für die Durchführung der Experimente und deren Resultate sind im Folgenden zusammenfassend für jeden der beiden Schwerpunkte dargestellt.

Eine Fragestellung aus dem Bereich der Grundlagenforschung ist jene nach dem magnetischen Austauschmechanismus, welcher bei einigen ferromagnetischen Doppelperowskiten Curie-Temperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur erlaubt - trotz der großen Distanz zwischen den magnetischen Ionen am B Platz. So hat z.B. Sr_2CrWO_6 eine Curie-Temperatur von $T_C = 443\text{K}$, obwohl der Abstand der Cr-Ionen $\sim 7,8\text{\AA}$ beträgt.

Ein theoretisches Modell, welches den magnetischen Austausch in den ferromagnetischen Doppelperowskiten und die hohen magnetischen Ordnungstemperaturen erklärt, ist das Sarma-Fang-Kanamori-Terakura Modell. Es basiert auf einem verallgemeinerten Doppelaustausch unter Berücksichtigung der Hybridisierung. Hierbei wird die magnetische Ordnung durch das delokalisierte B' -Elektron stabilisiert, dessen Spin antiferromagnetisch mit dem lokalisierten Moment am B-Ion koppelt. Die Konsequenz dessen ist die ferromagnetische Ausrichtung des B-Untergitters und die Induzierung eines magnetischen Momentes am *nicht-magnetischen* B' -Ion, welches antiparallel zu dem lokalisierten Moment am B-Ion orientiert ist.

Um die Vorhersagen des SFKT-Modells experimentell zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen mit der elementselektiven Methodik der XMCD Spektroskopie an vier doppelperowskitischen Materialien durchgeführt. Drei der untersuchten Materialien waren Ferromagnete und eines, zum Vergleich, ein Antiferromagnet.

Für die ferromagnetischen Doppelperowskite Sr_2CrWO_6 , Ca_2CrWO_6 und $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ konnte eindeutig die Existenz eines magnetischen Momentes am B' -Ion nachgewiesen werden. Durch den direkten Vergleich von Magnetisierungskurven, zum einen gemessen mittels XMCD an der B' L_2 Kante und zum anderen mittels SQUID Magnetometer, wurde die antiparallele Ausrichtung des Momentes am B' -Ion zu dem am B-Ion offensichtlich.

Beim Antiferromagneten Sr_2FeWO_6 ergaben die Messungen - wie erwartet - kein signifikantes

XMCD-Signal und somit kein magnetisches Moment am W.

Die Auswertung der XMCD-Daten unter Verwendung der magneto-optischen Summenregeln erlaubte die quantitative Bestimmung der magnetischen Bahn- und Spinnomente. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Spinnomente der Materialien mit den Vorhersagen aus Bandstrukturrechnungen. Die Größe des Bahnmomentes wurde jedoch von den theoretischen Rechnungen unterschätzt.

Die Auswertung der experimentell bestimmten Spinnomente der B'-Ionen ergab zudem eine Korrelation von m_S mit der Curie-Temperatur der Doppelperowskite. Dieses Skalierungsverhalten zeigt die Relevanz, den der Grad der Delokalisierung des B' Elektrons für die Stabilität des magnetischen Austauschmechanismus der ferromagnetischen Doppelperowskite hat. Zusammenfassend ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des SFKT-Modells.

Neben der grundlagenorientierten Thematik der Untersuchung des magnetischen Austauschmechanismus lag der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit im anwendungsnahen Bereich der Herstellung und Charakterisierung von dünnen Sr_2CrWO_6 Filmen.

Der Ausgangspunkt waren die in der Literatur publizierten, experimentellen Beobachtungen, daß sich epitaktisch gewachsene Sr_2CrWO_6 Filme mit hoher kristalliner Qualität auf SrTiO_3 Substraten herstellen lassen, die Substrate durch die Prozeßbedingungen aber leitfähig werden. Somit ist die Untersuchung der Magnetotransporteigenschaften dieser Proben nicht möglich. Ebenso wurde berichtet, daß die Mosaizität von Sr_2CrWO_6 Filmen, welche auf anderen isolierenden Substraten gewachsen wurden, auf Grund der größeren Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Doppelperowskit um mindestens eine Größenordnung höher ist.

Ausgehend davon wurde im Rahmen dieser Arbeit beim Wachstumsprozeß eine $\sim 7\text{nm}$ dicke NdGaO_3 Schicht zwischen dem Substrat und dem Sr_2CrWO_6 implementiert, welche zum einen die isolierende Eigenschaft des SrTiO_3 Substrates während des Doppelperowskitwachstums erhält und zum anderen eine hohe kristalline Qualität der Sr_2CrWO_6 Filme erlaubt.

Bei Röntgendiffraktometrie-Messungen ergab sich, daß die auf der Zwischenlage gewachsenen Sr_2CrWO_6 Filme in der Ebene die Gitterkonstanten des Substrates übernehmen und daß eine Mosaizität der Filme erreicht werden kann, welche nur etwas höher liegt ($\text{FWHM} \geq 0,04^\circ$) als die der direkt auf dem Substrat gewachsenen ($\text{FWHM} \sim 0,02^\circ - 0,035^\circ$).

Ebenso wie die direkt auf dem Substrat gewachsenen Filme zeigen die auf der Zwischenschicht aufgetragenen keine Cr/W Untergitterordnung. Magnetisierungsmessungen mittels eines SQUID Magnetometers ergaben, daß die Curie-Temperatur bei beiden Probenarten oberhalb von 400K liegt und daß die Sättigungsmagnetisierung gegenüber den Bulk-Proben stark reduziert ist.

HRTEM-EDAX Untersuchungen zeigten bei den auf der Zwischenschicht aufgewachsenen Sr_2CrWO_6 Filmen, daß eine mögliche Interdiffusion von Nd aus der Zwischenschicht in die Doppelperowskitschicht nicht auszuschließen ist. Der Einbau von Nd^{3+} in Sr_2CrWO_6 entspräche einer Elektronendotierung.

Die Magnetotransporteigenschaften der Sr_2CrWO_6 Filme ergaben ein komplexes Bild. Bei den Messungen traten sowohl Proben mit einer halbleitenden als auch Proben mit einer metallischen Widerstandscharakteristik auf. Solche sehr unterschiedlichen Transporteigenschaften sind aus der Literatur zu Dünnschichtproben des verwandten Materials $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ bekannt, sie können für die $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filme mit dem Grad der Unordnung im Fe/Mo Untergitter korreliert werden. Da bei den hier untersuchten Sr_2CrWO_6 Filmen keine Untergitterordnung beobachtet wurde, so wäre - ausgehend von den Ergebnissen bei $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ - nur ein halbleitendes Verhalten zu erwarten.

Das Auftreten der metallischen Widerstandscharakteristik in Verbindung mit dem komplexen MR-Verhalten wurde im Rahmen von zwei Modellen diskutiert. Die Transporteigenschaften

könnten zum einen durch ein perkolierendes Verhalten der Bereiche mit lokaler Untergitterordnung hervorgerufen werden. Allerdings läßt sich die quantitative Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der metallischen Proben nicht mit einem einfachen Perkulationsmodell erklären. Zum anderen könnte das Transportverhalten durch den Einfluß einer zweiten, zum Transport beitragenden Phase hervorgerufen werden. Die Ursache dieser zweiten Phase könnte eine Nd^{3+} Dotierung der Grenzregion des Doppelperowskiten zur NdGaO_3 Zwischenschicht hin sein. Ebenso wäre ein verändertes Transportverhalten des Films durch eine lokale Störung im Bereich der rauhen Grenzfläche $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6/\text{NdGaO}_3$ denkbar.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es durch die Implementierung einer NdGaO_3 Zwischenschicht möglich ist, Sr_2CrWO_6 Filme mit hoher kristalliner Qualität zu wachsen - unter Beibehaltung der isolierenden Eigenschaften des SrTiO_3 Substrates. Für die komplexen Magnetotransporteigenschaften der Proben wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Die Relevanz dieser Modelle bleibt durch weitere Experimente zu überprüfen - wie z.B. durch die Optimierung einer systematischen Nd^{3+} Dotierung in dünnen Filmen, sowie deren Untersuchung hinsichtlich des Einflusses der Nd^{3+} Dotierung auf das Transportverhalten.

Wie bei vielen Forschungsprojekten, so ergeben sich auch hier aus den Resultaten zu beiden Themenschwerpunkten neue Fragestellungen. Anregungen zu weiteren Experimenten wurden in den Zusammenfassungen der jeweiligen Kapitel, siehe die Abschnitte 3.4 und 5.6, bereits diskutiert, weshalb an dieser Stelle nur jeweils ein zentraler Punkt noch einmal aufgegriffen werden soll.

Ein wichtiges Resultat der XMCD Studie ist die Korrelation zwischen dem Spinnmoment am eigentlich nicht-magnetischen B' Ion und der Curie-Temperatur der ferromagnetischen Doppelperowskite. Eine Untersuchung des Skalierungsverhaltens von m_S und T_C an weiteren Proben - in Verbindung mit der Bestimmung von m_S aus der Bandstrukturechnung - könnte dazu führen, daß für Doppelperowskite eine Vorhersage von T_C aus dem berechneten Spinnmoment möglich wird. Hierfür wäre es zudem unerlässlich, den Einfluß der B/B' Untergitterunordnung (ASD) auf den magnetischen Austausch sowohl theoretisch als auch experimentell zu untersuchen.

Die Unordnungsdefekte sind auch im Bereich der dünnen Filme ein wichtiges Thema, da sie die physikalischen Eigenschaften der Materialien beeinflussen und somit für die Fragen nach deren technologischer Anwendbarkeit relevant sind. Bei den Sr_2CrWO_6 Filmen zeigten Proben mit hoher kristalliner Qualität bisher keine Untergitterordnung. Um bei solchen Proben eine nahezu vollständige Ordnung des Cr/W Untergitters erreichen zu können, wäre die Optimierung des Doppelperowskitwachstums im Perowskit-Heteroepitaxieprozeß notwendig. Dafür muß jedoch erst geklärt werden, ob die Prozeßparameter der Perowskite kompatibel sind.

Bezüglich der zu Beginn dieses Kapitels angesprochenen, technologischen Anwendbarkeit von Doppelperowskiten ist ein entscheidender Punkt bezüglich der Physik dieser Materialien der experimentelle Nachweis der vorhergesagten Halbmetallizität (erste Experimente dazu wurden von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Filmen berichtet) und die Untersuchung der Abhängigkeit der Spinpolarisation von der Anzahl an Unordnungsdefekten.

Die Toleranz der Spinpolarisation gegenüber dem Auftreten einer moderaten Konzentration an ASD könnte letztendlich über eine mögliche Verwendung von Sr_2CrWO_6 - und anderer doppelperowskitischer Materialien - in Spinelektronik-Bauteilen entscheiden.

Literaturverzeichnis

- [1] ABRIKOSOV, A. A.: *Fundamentals of the theory of metals*. North-Holland, 1988.
- [2] ALBRACHT, F.: *Metallfasern als schallabsorbierende Strukturen und als leitfähige Komponenten in Verbundwerkstoffen*. Dissertation, TU Dresden, 2003.
- [3] ALIGIA, A. A., P. PETRONE, J. O. SOFO und B. ALASCIO. *Phys. Rev. B*, **64**:092414, 2001.
- [4] ANDERSON, P. W. *Phys. Rev.*, **109**:1492, 1958.
- [5] ANKUDINOV, A. und J. J. REHR. *Phys. Rev. B*, **51**:1282, 1995.
- [6] BAIBICH, M. N., J. M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH und J. CHAZELAS. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:2472, 1988.
- [7] BALCELLS, LL., J. NAVARRO, M. BIBES, A. ROIG, B. MARTÍNEZ und J. FONTCUBERTA. *Appl. Phys. Lett.*, **78**:781, 2001.
- [8] BERGMANN, G. *Phys. Rev. B*, **25**:2937, 1982.
- [9] BERGMANN, G. *Phys. Rev. Lett.*, **48**:1046, 1982.
- [10] BERGMANN, G. *Phys. Rev. Lett.*, **49**:162, 1982.
- [11] BESSE, M., V. CROS, A. BARTHÉLÉMY, H. JAFFRÈS, J. VOGEL, F. PETROFF, A. MIRONNE, A. TAGLIAFERRI, P. BENCOK, P. DECORSE, P. BERTHET, Z. SZOTEK, W. M. TEMMERMAN, S. S. DHESI, N. B. BROOKES, A. ROGALEV und A. FERT. *Europhys. Lett.*, **60**:608, 2002.
- [12] BHALLA, A. S., R. GUO und R. ROY. *Mat. Res. Innovat.*, **4**:3, 2000.
- [13] BIBES, M., K. BOUZEHOUE, A. BARTHÉLÉMY, M. BESSE, S. FUSIL, M. BOWEN, P. SENEOR, J. CARREY, V. CROS, A. VAURÈS, J. P. CONTOUR und A. FERT. *Appl. Phys. Lett.*, **83**:2629, 2003.
- [14] BINASCH, G., P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH und W. ZINN. *Phys. Rev. B*, **39**:4828, 1989.
- [15] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [16] BOGER, A. M.: *Magnetische Tunnelkontakte mit Sr₂CrWO₆*. Diplomarbeit, TU München, 2004.
- [17] BÜRGLER, D. E. und P. A. GRÜNBERG: *Nanoelectronics and Information Technology*, edited by R. Waser, Kapitel 1.4. Wiley-VCH, 2003.

- [18] CAMPBELL, I. A. und A. FERT: *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth, Band 3, Kapitel 9. North-Holland, 1982.
- [19] CARRA, P., B. T. THOLE, M. ALTARELLI und X. WANG. *Phys. Rev. Lett.*, **70**:694, 1993.
- [20] CHANTLER, C. T., K. OLSEN, R. A. DRAGOSET, A. R. KISHORE, S. A. KOTOCHIGOVA und D. S. ZUCKER. <http://physics.nist.gov/ffast>, 2003.
- [21] CHAVANNE, J., C. PENEL, B. PLAN und F. REVOL: *ESRF Insertion Devices*. http://www.aps.anl.gov/conferences/novel_ids/Joel_Chavanne.pdf.
- [22] CHEN, C. T., Y. U. IDZERDA, H.-J. LIN, N. V. SMITH, G. MEIGS, E. CHABAN, G. H. HO, E. PELLEGRIN und F. SETTE. *Phys. Rev. Lett.*, **75**:152, 1995.
- [23] COEY, J. M. D. und M. VENKATESAN. *J. Appl. Phys.*, **91**:8345, 2002.
- [24] COEY, J. M. D., M. VIRET und S. VON MOLNÁR. *Advances in Physics*, **48**:167, 1999.
- [25] COEY, J. M. D., M. VIRET und L. RANNO. *Phys. Rev. Lett.*, **75**:3910, 1995.
- [26] DATTA, S. und B. DAS. *Appl. Phys. Lett.*, **56**:665, 1990.
- [27] DE TERESA, J. M., M. R. IBARRA, P. A. ALGARABEL, C. RITTER, C. MARQUINA, J. BLASCO, J. GARCÍA, A. DEL MORAL und Z. ARNOLD. *Nature*, **386**:256, 1997.
- [28] DE TERESA, J. M., D. SERRATE, C. RITTER, J. BLASCO, M. R. IBARRA, L. MORELLON und W. TOKARZ. *Phys. Rev. B*, **71**:092408, 2005.
- [29] DELIN, A., G. VAITHEESWARAN und V. KANCHANA. *persönliche Mitteilung*, 2005.
- [30] DEVREESE, J. T.: *Encyclopedia of Physics*, edited by R. G. Lerner and G. L. Trigg, Band 2, Seiten 2004 – 2027. Wiley-VCH, 2005.
- [31] DUGAEV, V. K., P. BRUNO und J. BARNAS. *Phys. Rev. B*, **64**:144423, 2001.
- [32] EBERT, P., K. SZOT und A. ROELOFS: *Nanoelectronics and Information Technology*, edited by R. Waser, Kapitel 2.12. Wiley-VCH, 2003.
- [33] ELLEAUME, P.: *Variable polarisation and other exotic Insertion Devices*. <http://cas.web.cern.ch/cas/BRUNNEN/Presentations/PDF/VI.pdf>, 2003.
- [34] EMIN, D. *Phys. Rev. Lett.*, **25**:1751, 1970.
- [35] EMIN, D. und T. HOLSTEIN. *Ann. Phys. (N.Y.)*, **53**:439, 1969.
- [36] ERSKINE, J. L. und E. A. STERN. *Phys. Rev. B*, **12**:5016, 1975.
- [37] ESRF, HOMEPAGE. <http://www.esrf.fr/>, 2005.
- [38] FANG, Z., K. TERAKURA und J. KANAMORI. *Phys. Rev. B*, **63**:180407, 2001.
- [39] FISHER, B., K. B. CHASHKA, L. PATLAGAN und G. M. REISNER. *Phys. Rev. B*, **71**:104428, 2005.
- [40] FIX, T., D. STOEFFLER, S. COLIS, C. ULHAQ, G. VERSINI, J. P. VOLA, F. HUBER und A. DINIA. *J. Appl. Phys.*, **98**:023712, 2005.

- [41] FRIEDMAN, L. und T. HOLSTEIN. *Ann. Phys. (N.Y.)*, **21**:494, 1963.
- [42] FRONTERA, C. und J. FONTCUBERTA. *Phys. Rev. B*, **69**:014406, 2004.
- [43] FUJII, Y., S. HOSHINO, Y. YAMADA und G. SHIRANE. *Phys. Rev. B*, **9**:4549, 1974.
- [44] FUKUYAMA, H. und K. YOSHIDA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**:102, 1979.
- [45] FUKUYAMA, H. und K. YOSHIDA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**:1522, 1979.
- [46] FURUKAWA, N. L. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**:1954, 2000.
- [47] GALANAKIS, I., P. M. OPPENEER, L. NORDSTRÖM, P. JAMES, M. ALOUANI, H. DREYSSE und O. ERIKSSON. *Phys. Rev. B*, **63**:172405, 2001.
- [48] GALASSO, F. S., F. C. DOUGLAS und R. J. KASPER. *J. Chem. Phys.*, **44**:1672, 1966.
- [49] GARCÍA-HERNÁNDEZ, M., J. L. MARTÍNEZ, J. M. MARTÍNEZ-LOPE, M. T. CASAIS und J. A. ALONSO. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:2443, 2001.
- [50] GARCÍA-LANDA, B., C. RITTER, M. R. IBARRA, J. BLASCO, P. A. ALGARABEL, R. MAHENDIRAN und J. GARCÍA. *Sol. State Comm.*, **110**:435, 1999.
- [51] GEHRING, G. A. und D. J. COOMBS. *JMMM*, **177-181**:873, 1998.
- [52] GEPRÄGS, S.: *Elektronendotierung und strukturelle Effekte in ferromagnetischen Doppelperowskiten*. Diplomarbeit, TU München, 2004.
- [53] GIORGETTI, C., E. DARTYGE, F. BAUDELET und R.-M. GALÉRA. *Phys. Rev. B*, **70**:035105, 2004.
- [54] GOODENOUGH, J. B.: *Magnetism and chemical bond*. Interscience Publishers, New York, 1963.
- [55] GOODENOUGH, J. B. und A. LONGO: *Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter: Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, edited by K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, Band 4A, Kapitel 3, Seite 132. Springer Verlag, 1970.
- [56] GOULON, J., A. ROGALEV, F. WILHELM, N. JAOUEN, C. GOULON-GINET und C. BROUDER. *J. Phys: Condens. Matter*, **15**:S633, 2003.
- [57] GROSS, R.: *Nanoscale Devices - Fundamentals and Applications*, edited by R. Gross, A. Sidorenko and L. Tagirov, Seiten 49–110. Springer Verlag, 2006 (im Druck).
- [58] GROSS, R. und A. MARX: *Vorlesungsskript: Festkörperphysik*. TU München, 2004.
- [59] GROSS, R. und A. MARX: *Vorlesungsskript: Spinelektronik*. TU München, 2005.
- [60] HABIB, A. H., C. V. TOMY, A. K. NIGAM und D. BAHADUR. *Physica B*, **362**:108, 2005.
- [61] HATJE, U.: *Anwendung der zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie auf zeolithische Systeme der heterogenen Katalyse*. Dissertation, Universität Hamburg, 1999.
- [62] HENKE, B. L., E. M. GULLIKSON und J. C. DAVIS. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**:181, 1993. <http://www-cxro.lbl.gov>.

- [63] HERRANZ, G., F. SÁNCHEZ, J. FONTCUBERTA, V. LAUKHIN, J. GALIBERT, M. V. GARCÍA-CUENCA, C. FERRATER und M. VARELA. *Phys. Rev. B*, **72**:014457, 2005.
- [64] HIKAMI, S., A. I. LARKIN und Y. NAGAOKA. *Prog. Theor. Phys.*, **63**:707, 1980.
- [65] HILLEBRANDS, B. und C. FELSER. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**:Editorial, 2006.
- [66] HMI, HOMEPAGE.
http://www.hmi.de/bereiche/SF/SF2/arbeitsg/bessy/undulator_modes_816.gif.
- [67] HOLLEMAN, A. F. und E. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, 1995.
- [68] HOLSTEIN, T. *Ann. Phys. (N.Y.)*, **8**:343, 1959.
- [69] HOMEPAGE DER GRUPPE FÜR ANORGANISCHE MATERIALFORSCHUNG, UNIVERSITÄT BONN. <http://www.elmi.uni-bonn.de/>.
- [70] HOMEPAGE IBM RESEARCH.
<http://www.research.ibm.com/research/gmr.html>.
- [71] JAKLEVIC, J., J. A. KIRBY, M. P. KLEIN, A. S. ROBERTSON, G. S. BROWN und P. EISENBERGER. *Sol. State Comm.*, **23**:679, 1977.
- [72] JAKOB, G., W. WESTERBURG, F. MARTIN und H. ADRIAN. *Phys. Rev. B*, **58**:14966, 1998.
- [73] JENG, H.-T. und G. Y. GUO. *Phys. Rev. B*, **67**:094438, 2003.
- [74] JONES, H.: *Handbuch der Physik*, edited by S. Flügge, Band 14. Springer Verlag, 1956.
- [75] KANAMORI, J. und K. TERAOKA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**:1433, 2001.
- [76] KANCHANA, V., G. VAITHEESWARAN und A. DELIN. *persönliche Mitteilung*, 2005.
- [77] KATO, H., T. OKUDA, Y. OKIMOTO, Y. TOMIOKA, Y. TAKENOYA, A. OHKUBO, M. KAWASAKI und Y. TOKURA. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:328, 2002.
- [78] KAWASAKI, M., K. TAKAHASHI, T. MAEDA, R. TSUCHIYA, M. SHINOHARA, O. ISHIYAMA, T. YONEZAWA, M. YOSHIMOTO und H. KOINUMA. *Science*, **266**:1540, 1994.
- [79] KHOMSKII, D. I. und G. A. SAWATZKY. *Solid State Comm.*, **102**:87, 1997.
- [80] KIRKPATRICK, S. *Rev. Mod. Phys.*, **45**:574, 1973.
- [81] KIRZ, J.: *X-ray data booklet*, edited by A. Thompson et al. 2. Auflage, Lawrence Berkeley National Laboratory, <http://xdb.lbl.gov>, 2001.
- [82] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 11. Auflage, Oldenburg Verlag, 1996.
- [83] KLEIN, J.: *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*. Dissertation, Universität Köln, 2001.
- [84] KLEIN, L., A. S. DODGE, C.H. AHN, J. W. REINER, L. MIEVILLE, T.H. GEBALLE, M. R. BEASLEY und A. KAPITULNIK. *J. Phys: Condens. Matter*, **8**:10111, 1996.
- [85] KOBAYASHI, K.-I., T. KIMURA, H. SAWADA, K. TERAOKA und Y. TOKURA. *Nature*, **395**:677, 1998.

-
- [86] KONDO, J. *Prog. Theor. Phys.*, **32**:37, 1964.
- [87] KOPITZKI, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 3. Auflage, B. G. Teubner Stuttgart, 1993.
- [88] KOSTER, G., B. L. KROPMAN, J. H. M. RIJNDERS, D. H. A. BLANK und H. RO-GALLA. *Appl. Phys. Lett.*, **73**:2920, 1998.
- [89] KUBO, K. und N. OHATA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**:21, 1972.
- [90] KUCH, W.: *Abbildende magnetische Mikroskopie*. Habilitationsschrift, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [91] KUGEL, K. I. und D. I. KHOMSKII. *Sov. Phys. Usp.*, **25**:231, 1982.
- [92] KUROBE, A. und H. KAMIMURA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**:1904, 1982.
- [93] LEE, P. A. und T. V. RAMAKRISHNAN. *Phys. Rev. B*, **26**:4009, 1982.
- [94] LEE, P. A. und T. V. RAMAKRISHNAN. *Rev. Mod. Phys.*, **57**:287, 1985.
- [95] LINDÉN, J., T. SHIMADA, T. MOTOHASHI, H. YAMAUCHI und M. KARPPINEN. *Solid State Comm.*, **129**:129, 2004.
- [96] LOVESEY, S. W. und S. P. COLLINS: *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*. Oxford University Press, 1996.
- [97] MAEKAWA, S. und H. FUKUYAMA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**:2516, 1981.
- [98] MAJEWSKI, P., S. GEPRÄGS, A. BOGER, M. OPEL, A. ERB, R. GROSS, G. VAITHEESWARAN, V. KANCHANA, A. DELIN, F. WILHELM, A. ROGALEV und L. ALFF. *Phys. Rev. B*, **72**:132402, 2005.
- [99] MAJEWSKI, P., S. GEPRÄGS, O. SANGANAS, M. OPEL, R. GROSS, F. WILHELM, A. ROGALEV und L. ALFF. *Appl. Phys. Lett.*, **87**:202503, 2005.
- [100] MANAKO, T., M. IZUMI, Y. KONISHI, K. I. KOBAYASHI, M. KAWASAKI und Y. TOKURA. *Appl. Phys. Lett.*, **74**:2215, 1999.
- [101] MANNARI, I. *Prog. Theor. Phys.*, **22**:335, 1959.
- [102] MAZIN, I. I. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:1427, 1999.
- [103] MCELFRESH, M.: *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*. Quantum Design, 1994.
- [104] MILLIS, A. J. und P. A. LEE. *Phys. Rev. B*, **30**:6170, 1984.
- [105] MILLS, D. L., A. FERT und I. A. CAMPELL. *Phys. Rev. B*, **4**:196, 1971.
- [106] MORITOMO, Y., S. XU, A. MACHIDA, T. AKIMOTO, E. NISHIBORI, M. TAKATA und M. SAKATA. *Phys. Rev. B*, **61**:R7827, 2000.
- [107] MORITOMO, Y., S. XU, A. MACHIDA, T. AKIMOTO, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA und K. OHYAMA. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**:1723, 2000.
- [108] MOTT, N. F.: *Metal-insulator transitions*. 2. Auflage, Taylor & Francis, 2005.

- [109] MÜNZENBERG, M., F. LEUENBERGER, W. FELSCH, G. KRILL, T. NEISIUS, S. PASCARELLI und S. PIZZINI. *Phys. Rev. B*, **67**:224431, 2003.
- [110] NAVARRO, J., LL. BALCELLS, M. BIBES, A. ROIG, B. MARTÍNEZ und J. FONTCUBERTA. *J. Phys: Cond. Mat.*, **13**:8481, 2001.
- [111] OGALE, A. S., S. B. OGALE, R. RAMESH und T. VENKATESAN. *Appl. Phys. Lett.*, **75**:537, 1999.
- [112] O'HANDLEY, R. C.: *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 2000.
- [113] OPEL, M.: *Vorlesungsskript: Magnetismus*. TU München, 2005.
- [114] OVADYAHU, Z. *Phys. Rev. B*, **33**:6552, 1986.
- [115] OVADYAHU, Z. *Waves Random Media*, **9**:241, 1999.
- [116] PATTERSON, F. K., C. W. MOELLER und R. WARD. *Inorg. Chem.*, **2**:196, 1963.
- [117] PETRONE, P. und A. A. ALIGIA. *Phys. Rev. B*, **66**:104418, 2002.
- [118] PHILIPP, J. B.: *Spinabhängiger Transport in Übergangsmetalloxiden*. Dissertation, TU München, 2003.
- [119] PHILIPP, J. B., P. MAJEWSKI, L. ALFF, A. ERB, R. GROSS, T. GRAF, M. S. BRANDT, J. SIMON, T. WALTHER, W. MADER, D. TOPWAL und D. D. SARMA. *Phys. Rev. B*, **68**:144431, 2003.
- [120] PHILIPP, J. B., P. MAJEWSKI, D. REISINGER, S. GEPRÄGS, M. OPEL, A. ERB, L. ALFF und R. GROSS. *Acta Phys. Pol. A*, **105**:7, 2004.
- [121] PHILIPP, J. B., D. REISINGER, M. SCHONECKE, A. MARX, A. ERB, L. ALFF, R. GROSS und J. KLEIN. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:3654, 2001.
- [122] PHILIPP, J. B., D. REISINGER, M. SCHONECKE, M. OPEL, A. MARX, A. ERB, L. ALFF und R. GROSS. *J. Appl. Phys.*, **93**:6853, 2003.
- [123] PRINZ, G. A. *Science*, **282**:1660, 1998.
- [124] RAVINDRAN, P., A. KJEKSHUS, H. FJELLVÅG, P. JAMES, L. NORDSTRÖM, B. JOHANSSON und O. ERIKSSON. *Phys. Rev. B*, **63**:144409, 2001.
- [125] RAY, S., A. KUMAR, D. D. SARMA, R. CIMINO, S. TURCHINI, S. ZENARO und N. ZEMA. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:097204, 2001.
- [126] REISINGER, D., B. BLASS, J. KLEIN, J. B. PHILIPP, M. SCHONECKE, A. ERB, L. ALFF und R. GROSS. *Appl. Phys. A*, **77**:619, 2003.
- [127] REN, S.-W., E.-Y. JIANG, Y.-J. KIM und Z.-Q. LI. *JMMM*, **237**:55, 2001.
- [128] RIETVELD, H. M. *J. Appl. Cryst.*, **2**:65, 1969.
- [129] ROGALEV, A., J. GOULON, CH. GOULON-GINET und C. MALGRANGE: *Lecture Notes in Physics: Magnetism and Synchrotron Radiation*, edited by E. Beaurepaire, F. Scheuer G. Krill and J.-P. Kappler, Band 565. Springer Verlag, 2001.
- [130] ROGALEV, A. und F. WILHELM. *persönliche Mitteilung*, 2004.

- [131] RUBI, D., C. FRONTERA, J. FONTCUBERTA, M. WOJCIK, E. JEDRYKA und C. RITTER. *Phys. Rev. B*, **70**:094405, 2004.
- [132] RUBI, D., C. FRONTERA, J. NOGUÉS und J. FONTCUBERTA. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**:3173, 2004.
- [133] SAHA-DASGUPTA, T. und D. D. SARMA. *Phys. Rev. B*, **64**:064408, 2001.
- [134] SÁNCHEZ, D., J. A. ALONSO, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. J. MARTÍNEZ-LOPE, J. L. MARTÍNEZ und A. MELLERGÅRD. *Phys. Rev. B*, **65**:104426, 2002.
- [135] SÁNCHEZ, D., M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, N. AUTH und G. JAKOB. *J. Appl. Phys.*, **96**:2736, 2004.
- [136] SANGANAS, O. P.: *Untersuchung der magnetischen Wechselwirkung von Strontium-basierten Doppelperowskiten*. Diplomarbeit, TU München, 2005.
- [137] SARMA, D. D. *Curr. Opinion in Sol. State and Mat. Sci.*, **5**:261, 2001.
- [138] SARMA, D. D., P. MAHADEVAN, T. SAHA-DASGUPTA, S. RAY und A. KUMAR. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:2549, 2000.
- [139] SARMA, D. D., E. V. SAMPATHKUMARAN, S. RAY, R. NAGARAJAN, S. MAJUMDAR, A. KUMAR, G. NALINI und T. N. GURU ROW. *Sol. State Comm.*, **114**:465, 2000.
- [140] SCHONECKE, M.: *Grenzflächeneffekte zwischen Hochtemperatur-Supraleitern und Normalleitern*. Dissertation, TU München, 2004.
- [141] SCHOOP, U.: *Heteroepitaxie von Übergangsmetalloxiden in Rampenkontakt-Geometrie*. Dissertation, Universität Köln, 2000.
- [142] SCHULER, J.: *Ferromagnetische Einzelladungs-Transistoren*. Dissertation, TU München, 2005.
- [143] SCHÜTZ, G., W. WAGNER, W. WILHELM, P. KIENLE, R. ZELLER, R. FRAHM und G. MATERLIK. *Phys. Rev. Lett.*, **58**:R737, 1987.
- [144] SERRATE DONOSO, D.: *Spin Dependent Transport in Double Perovskites and Magnetic Nanostructures*. Dissertation, Universidad de Zaragoza, 2005.
- [145] SHANNON, R. D. *Acta Cryst. A*, **32**:751, 1976.
Online: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>.
- [146] SHKLOVSKII, B. I. und A. L. EFROS: *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Verlag, 1984.
- [147] SIKORA, M., D. ZAJAC, CZ. KAPUSTA, M. BOROWIEC, C. J. OATES, V. PROCHAZKA, D. RYBICKI, J. M. DE TERESA, C. MARQUINA und M. R. IBARRA. *cond-mat/0503358*, 2005.
- [148] SIMON, J. und W. YU. *persönliche Mitteilung*, 2006.
- [149] SIVAN, U., O. ENTIN-WOHLMAN und Y. IMRY. *Phys. Rev. Lett.*, **60**:1566, 1988.
- [150] SOLOVYEV, I. V. *Phys. Rev. B*, **65**:144446, 2002.
- [151] STAUFFER, D. und A. AHARONY: *Perkolationstheorie: Eine Einführung*. VCH Verlagsgesellschaft, 1995.

- [152] STEINBEISS, E.: *Spin Electronics, edited by M. Ziese and M. J. Thornton*, Kapitel 13. Springer Verlag, 2001.
- [153] STÖCKER, H.: *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, 1998.
- [154] STÖHR, J. und H. KÖNIG. *Phys. Rev. Lett.*, **75**:3748, 1995.
- [155] SZOT, K., W. SPEIER, R. CARIUS, U. ZASTROW und W. BEYER. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:075508, 2002.
- [156] THOLE, B. T., P. CARRA, F. SETTE und G. VAN DER LAAN. *Phys. Rev. Lett.*, **68**:1943, 1992.
- [157] TOKURA, Y. und N. NAGAOSA. *Science*, **288**:462, 2000.
- [158] TOKURA, Y. und M. TOMIOKA. *JMMM*, **200**:1, 1999.
- [159] TRIBERIS, G. P. und L. R. FRIEDMAN. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**:2281, 1985.
- [160] TRÖGER, L., D. ARVANITIS, K. BABERSCHKE, H. MICHAELIS, U. GRIMM und E. ZSCHECH. *Phys. Rev. B*, **46**:3283, 1992.
- [161] VAITHEESWARAN, G. *persönliche Mitteilung*, 2006.
- [162] VAITHEESWARAN, G., V. KANCHANA und A. DELIN. *Appl. Phys. Lett.*, **86**:032513, 2005.
- [163] VENIMADHAV, A., F. SHER, J. P. ATTFIELD und M. G. BLAMIRE. *Sol. State Com.*, **138**:314, 2006.
- [164] WAGNER, P., I. GORDON, L. TRAPPENIERS, J. VANACKEN, F. HERLACH, V. V. MOSHCHALOV und Y. BRUYNSEAEDE. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:3980, 1998.
- [165] WESTERBURG, W., F. MARTIN und G. JAKOB. *J. Appl. Phys.*, **87**:5040, 2000.
- [166] WESTERBURG, W., D. REISINGER und G. JAKOB. *Phys. Rev. B*, **62**:R767, 2000.
- [167] WILHELM, F.: *Magnetic Properties of Ultrathin Films, Coupled Trilayers and 3d/5d Multilayers studied by X-ray Magnetic Circular Dichroism*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000.
- [168] WILHELM, F. *persönliche Mitteilung*, 2004/2005.
- [169] WILHELM, F., P. POULOPOULOS, H. WENDE, A. SCHERZ, K. BABERSCHKE, M. ANGELAKERIS, N. K. FLEVARIS und A. ROGALEV. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:207202, 2001.
- [170] WOLF, S. A., D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA und D. M. TREGER. *Science*, **294**:1488, 2001.
- [171] WOLF, S. A. und D. TREGER. *IEEE Trans. Mag.*, **36**:2748, 2000.
- [172] WU, R. und A. J. FREEMAN. *Phys. Rev. Lett.*, **73**:1994, 1994.
- [173] ZAAANEN, J., G. A. SAWATZKY und J. W. ALLEN. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:418, 1985.
- [174] ZEIGER, H. J. und G. W. PRATT: *Magnetic Interactions in solids*. Oxford University Press, 1973.

[175] ZENER, C. *Phys. Rev.*, **81**:440, 1951.

[176] ZENER, C. *Phys. Rev.*, **82**:403, 1951.

[177] ZIESE, M. *Rep. Prog. Phys.*, **65**:143, 2002.

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit lebt von der Diskussion und beruht auf der Zusammenarbeit - sowohl bei technischen als auch bei experimentellen Fragen - mit vielen Leuten. An dieser Stelle möchte ich mich daher bei allen bedanken, die mich während der letzten Jahre unterstützt haben.

PROF. RUDOLF GROSS gab mir die Möglichkeit, diese Arbeit am Walther-Meißner Institut durchzuführen. Er nahm sich Zeit für ausführlichen Diskussionen und seine Anregungen waren sehr hilfreich. Ebenso ermöglichte er mir die Teilnahme an diversen Tagungen und Workshops. DR. MATTHIAS OPEL sei für die gute Betreuung und die angenehme (Arbeits-) Atmosphäre gedankt. So konnte ich immer mit Fragen und Daten bei Matthias vorbeikommen, der sich stets geduldig Zeit nahm, um diese zu besprechen und Probleme zu lösen. Auch die gemeinsamen Biergartenbesuche werden mir in guter Erinnerung bleiben, ebenso die Bereicherung meines Wortschatzes um den Ausdruck *Schlummifix*. PROF. LAMBERT ALFF (TU Darmstadt) sei für sein Interesse und die gute Betreuung während der ersten Phase meiner Arbeit gedankt, insbesondere die Diskussion der XMCD-Ergebnisse und der Grundlagen der Doppelperowskite. Bei meinen Diplomanden, STEPHAN GEPRÄGS, ANDREA BOGER und ROBERT GEISLER, möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen über Doppelperowskite und andere Themen bedanken. Stephan arbeitete an den polykristallinen Bulkproben und stellte - neben einigen PLD-Targets - die XMCD-Proben für die Messungen 2004 her. Die Proben für die XMCD-Messungen 2005 wurden von Stephan und seinem Diplomanden OLIVER SANGANAS - auch ihm sei dafür gedankt - präpariert. Andrea kümmerte sich vor allem um die Optimierung und Untersuchung der NdGaO₃ Zwischenschicht. Robert übernahm das Projekt der La-Dotierung in dünnen Doppelperowskit-Filmen. Mein Vorgänger DR. BORIS PHILIPP gab mir einen guten Start mit den Doppelperowskiten, zudem danke ich ihm für seine Gastfreundschaft (u.A. in New York) und für das Rezept von Sonjas Schokoladenkuchen. THOMAS BRENNINGER kümmerte sich mit einer bemerkenswerten Ruhe und Gelassenheit um alle kleineren und größeren technischen Probleme und Sonderwünsche. Ich habe gerne mit Tom drei Jahre das Büro geteilt. CHANDRA (Prof. B. S. Chandrasekhar) danke ich für sein stetes Interesse und die vielen Anregungen. Die Fragen, welche er als *einfach* bezeichnete, trafen oft den grundlegenden Kern des Problems und waren daher mit am schwierigsten zu beantworten. DR. SEBASTIAN GÖNNENWEIN und DR. DIETRICH EINZEL danke ich für die hilfreichen Diskussionen. DR. ANDREAS ERB stellte die zu Beginn dieser Arbeit verwendeten PLD-Targets her. Den Kollegen der Dünnschichtgruppe, KARL NIELSEN, DR. MITJA SCHONECKE, BETTINA WELTER, DR. JÜRGEN SCHULER und DR. DANIEL REISINGER, danke ich für die Unterstützung, die gute Atmosphäre und die humorvolle Nachsicht, als vor Grenoble der Streß und die Anzahl an Expreßproben sprunghaft anstieg.

DR. FABRICE WILHELM und DR. ANDREI ROGALEV von der Beamline ID12 am ESRF haben mir bei den XMCD-Untersuchungen mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Auch möchte ich Fabrice für die Hintergrundkorrektur der XMCD-Daten danken.

DR. GANAPATHY VAITHEESWARAN, DR. VENKATAKRISHNAN KANCHANA und DR. ANNA DELIN von der KTH Stockholm danke ich für die Bandstrukturechnungen zu unseren Dop-

pelperowskiten und die Bestimmung von n_h .

JÜRGEN SIMON und WENTAO YU aus der Gruppe von PROF. WERNER MADER an der Universität Bonn ermöglichten durch die HRTEM- und EDAX-Analyse der Filme einen genaueren Einblick in die Eigenschaften der Zwischenschicht.

Meiner Familie danke ich für die Geduld und Unterstützung mit der sie mein Studium und die Promotion begleitet haben.

Para concluir, quiero agradecerle a IGNACIO su cariño y paciencia, y por un tiempo lleno de felicidad. Y por estar en mi lado cada vez me sentí como ese famoso señor de la Mancha ...