

# **Struktur und Magnetotransport laserdeponierter Lanthanmanganat Dünnschichtsysteme**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Kristallograph Theresia Walter

geboren am 28.09.1970 in Berlin

Gutachter:

Prof. Dr. L. Schultz

Prof. Dr. B. Büchner

Prof. Dr. P. Paufler

Dr. J. Wecker

20. August 2003

Tag der Verteidigung: 25.03.2004



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>7</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Forschung</b> .....	<b>10</b>
2.1 Kristallstruktur .....	10
2.1.1 Perowskite .....	10
2.1.2 Epitaxie von oxidischen Perowskiten .....	12
2.1.3 Lanthanmanganate .....	15
2.2 Magnetismus und spinpolarisierter Elektronentransport in Lanthanmanganaten .....	19
2.2.1 Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit .....	19
2.2.2 Theoretische Konzepte .....	21
2.2.3 Ferromagnetische Eigenschaften von $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = Sr; Ca) .....	24
2.2.4 Spinpolarisierter elektrischer Transport .....	27
<b>3 Probenpräparation und experimentelle Methoden</b> .....	<b>29</b>
3.1 Gepulste Laserdeposition (PLD) .....	29
3.2 Methoden zur Strukturcharakterisierung .....	32
3.2.1 Röntgenbeugung .....	33
3.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	35
3.2.3 Elektronenmikroskopie .....	36
3.3 Schichtdickenbestimmung .....	37
3.4 Elektrische und magnetische Messungen .....	37

3.5	Messungen in hohen Magnetfeldern .....	38
<b>4</b>	<b>Polykristalline texturierte <math>\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3</math>-Schichten auf <math>\text{Y:ZrO}_2(100)</math></b> .....	<b>40</b>
4.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten .....	41
4.1.1	Röntgenographische Untersuchungen .....	41
4.1.2	Charakterisierung der Oberfläche mit AFM .....	44
4.2	Magnetische und elektrische Eigenschaften .....	45
4.2.1	Modelle des Korngrenzentransportes .....	48
4.2.2	Magnetleitfähigkeit und Relaxation des Widerstandes .....	50
4.3	Zusammenfassung .....	54
<b>5</b>	<b>Epitaktische ferromagnetische Manganatschichten <math>\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3</math> (mit A = Ca, Sr): Einfluß von Schichtdicke und Spannung</b> .....	<b>56</b>
5.1	Spannungsarme $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf $\text{NdGaO}_3(100)$ .....	56
5.1.1	Strukturelle Charakterisierung .....	57
5.1.2	Elektrische und magnetische Eigenschaften .....	59
5.1.3	Diskussion .....	63
5.2	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf $\text{SrTiO}_3(100)$ .....	64
5.2.1	Strukturelle Untersuchungen .....	64
5.2.2	Elektrische und magnetische Eigenschaften .....	67
5.3	Zusammenfassung .....	70

<b>6</b>	<b>(La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>/ SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> Multilagen</b> .....	<b>72</b>
6.1	Strukturelle Charakterisierung der Multilagensysteme .....	73
6.1.1	Röntgenographische Untersuchung .....	73
6.1.2	Untersuchungen mit Hochauflösender Transmissions- elektronenmikroskopie (HRTEM) .....	77
6.2	Elektrische und magnetische Eigenschaften .....	83
6.3	„Finite-size-scaling“ Modell .....	88
6.4	Zusammenfassung .....	90
<b>7</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b> .....	<b>92</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>95</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>97</b>



# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung, den strukturellen Eigenschaften und dem Magnetotransport von ferromagnetisch-metallischen Lanthanmanganat-Schichten  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}; \text{Ca}$ ) und Schichtsystemen.

Die Bedeutung dieser magnetischen Übergangsmetalloxide liegt in ihrem halbmetallartigen Charakter, d.h. in ihrer ungewöhnlich hohen Spinpolarisation der beweglichen Elektronen. Diese Eigenschaft führt zu ausgeprägten Magnetowiderstandseffekten bei magnetischen Phasenübergängen sowie beim Elektronentunneln.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl polykristalline als auch epitaktische Einzelschichten und heteroepitaktische Multilagen auf einkristallinen oxidischen Substraten mittels Laserablation ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) in „off-axis“ Geometrie abgeschieden. Untersuchungen der Kristallstruktur und der Mikrostruktur der Schichten mit verschiedenen Methoden der Röntgenbeugung, der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, in Kooperation mit dem *Institut für Angewandte Physik, TU Dresden*) belegen, daß mit der angewandten Präparationsmethode phaseneine und strukturell qualitativ hochwertige Einzelschichten und Schichtsysteme mit geringen Oberflächen- und Grenzflächenrauhigkeiten sowie kohärentem Wachstum der Perowskit-Grenzflächen  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{NdGaO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3$  und  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3$  abgeschieden wurden.

An einer Serie von polykristallinen  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Y:ZrO}_2(100)$  Schichten wurde der Korngrenzen-Magnetowiderstandseffekt ferromagnetisch-metallischer Manganate untersucht. Durch Variation der Substrattemperatur während der Abscheidung (zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$ ) läßt sich die Textur graduell einstellen. Der Widerstand der Korngrenzen nimmt mit abnehmender Textur stark zu. Gleichzeitig steigt der durch den spinpolarisierten Elektronentransport zwischen den Körnern verursachte Niederfeld-Magnetowiderstand sowie der bis zu hohen Magnetfeldern auftretende Hochfeld-Magnetowiderstand an. Letzterer wird durch eine zunehmende Ausrichtung der magnetischen Momente in der Korngrenzregion verursacht. Messungen in hohen gepulsten Magnetfeldern ( $\mu_0 H \leq 47 \text{ T}$ ) an einer nicht texturierten Probe zeigen eine lineare Zunahme der elektrischen Korngrenzenleitfähigkeit mit dem Feld. Die lineare Magnetoleitfähigkeit ist mit dem von Lee et al. [Lee99] vorgeschlagenen Modell eines indirekten Tunnelprozesses der Elektronen durch die Korngrenze konsistent. Die Temperatur- und Feldabhängigkeit der nach diesem Modell berechneten Korngrenzen-Suszeptibilität ( $T \leq 100 \text{ K}$ ) deutet auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen in den Korngrenzen hin.

An epitaktischen Schichtserien  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{NdGaO}_3(110)$  (LCMO / NGO) und  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3(100)$  (LSMO / STO) wurden die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. Die Schichten der LCMO / NGO(110)-Serie sind aufgrund der sehr geringen Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht ( $\leq 0.13\%$ ) nahezu spannungsfrei und zeigen bis zu einer Schichtdicke von  $d \sim 6 \text{ nm}$  dasselbe Verhalten (bzgl. der Curie-Temperatur, der

Magnetisierung und des elektrischen Widerstands) wie dickere Schichten oder Einkristalle. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Eigenschaften von der Schichtdicke ist nur im Bereich von  $d \leq 6$  nm zu beobachten. Die Reduzierung der Curie-Temperatur  $T_C$  und der Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{MI}$  bei den sehr dünnen Schichten wird auf den *finite-size* Effekt und den Zerfall der strukturell zusammenhängenden Schichten in ferromagnetisch-metallische Cluster und Zwischenbereiche mit geringerer magnetischer Ordnung und elektrischer Leitfähigkeit zurückgeführt. Im Gegensatz dazu sind die Schichten der zweiten Serie, LSMO / STO(100), biaxial zuggespannt. Sie wachsen bis zu einer kritischen Dicke von ca. 30 nm kohärent verspannt (d.h. ohne durch HRTEM detektierbare Mikrostrukturdefekte) auf, während bei  $d > 30$  nm ein mit einem Spannungsabbau verbundenes kolumnares Wachstum einsetzt. Die dickeren Schichten ( $d \geq 84$  nm) weisen entsprechend der Relaxation des Gitters höhere  $T_C$ -Werte (bis 340 K) auf, als die dünnen. Aufgrund der gestörten Mikrostruktur dieser Schichten steigt jedoch der spezifische Widerstand mit wachsender Dicke, und die spontane Magnetisierung ist stark erniedrigt.

Hauptsächlich zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften wurden verschiedene Serien von heteroepitaktischen Multilagen  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3)_n$  auf  $\text{SrTiO}_3(100)$ -Substraten präpariert und untersucht. Bemerkenswert ist die Beobachtung einer regelmäßigen Welligkeit (Dickenmodulation) des Multilagenstapels mit zunehmender Lagenzahl und abnehmender Einzelschichtdicke. Wahrscheinlich führt die Ausbildung dieser besonderen Morphologie zur mechanischen Spannungsrelaxation. Es wurde kein systematischer Einfluß der Dicke der  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenlagen (bis hinab zu 2 nm) auf die magnetischen Eigenschaften beobachtet. Daraus kann auf die Abwesenheit

- 1) magnetischer Zwischenschichtkopplungen durch das  $\text{SrTiO}_3$  und
  - 2) zwischenschichtkontrollierter Spannungsvariation in den Manganatschichten
- geschlossen werden. Das Verhalten bei geringer Dicke der Manganatlagen ( $d = 1.9$  nm - 10 nm) kann, wie schon bei den epitaktischen Einzelschichten, durch den *finite-size* Effekt verstanden werden, ohne zusätzlich eine magnetisch inaktive Schicht („*dead layer*“) an den Grenzflächen anzunehmen. Es wurde bei Multilagen mit Einzelschichtdicken des  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  von  $d \leq 3$  nm ein starker Anstieg der Koerzitivfeldstärke der Magnetisierung und ein gleichzeitiges Auftreten eines Niederfeld-Magnetowiderstands beobachtet, woraus sich wiederum auf einen magnetischen „Zerfall“ der sehr dünnen LSMO-Schichten in ferromagnetisch-metallische Cluster und einen Perkulationsmechanismus der elektrischen Leitung schließen läßt.



# Kapitel 1

## Einleitung

In den letzten 15 Jahren fand, ausgelöst durch die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (GMR; giant magnetoresistance) in Multilagenn aus ferromagnetischen und nichtmagnetischen Metallen [Bai88; Bin89], eine intensive Forschung zur spinabhängigen elektrischen Leitung statt. Unmittelbar parallel dazu verlief die Entwicklung erster magnetoelektronischer Bauelemente (z.B. Magnetplatten-Leseköpfe mit GMR-Sensoren, integrierte magnetische Speicher, Magnetfeldsensoren). Andererseits wurden nach der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) 1986 durch Bednorz und Müller erneut perowskitartige Oxide untersucht. So konnten von Helmut et al. 1993 [Hel93] durch Anwendung eines für die Supraleiter entwickelten Abscheidungsverfahrens [Hol92] erstmals perowskitische Manganate als Dünnschichten präparieren, an denen sie den sogenannten „kolossalen“ Magnetowiderstand (CMR; colossal magnetoresistance) [Jin94] beobachteten, der bei Raumtemperatur ca. drei Größenordnungen höher ist als der GMR, allerdings auch höhere Magnetfelder erfordert. In den folgenden Jahren setzten große Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Manganate ein. Aufgrund der Supplementierbarkeit der Ionen innerhalb der Grundstruktur  $(A, A')\text{MnO}_3$  ergibt sich ein breites Spektrum an unterschiedlichen Verbindungen, wobei abhängig vom Dotierungsgrad stark unterschiedliche magnetische und elektrische Eigenschaften auftreten (Ferro- oder Antiferromagnetismus, Metall- oder Isolatorcharakter). Bereits in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts waren das gekoppelte Auftreten von Ferromagnetismus und metallischer Leitung wie auch die Dotierungsabhängigkeit der magnetischen Strukturen von  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [Wol55] beschrieben worden. Die besonderen elektronischen Eigenschaften wie die nahezu vollständige Polarisation der Spins der Leitungselektronen ferromagnetisch-metallischer Manganate [Par98], die starke Elektron-Phonon-Kopplung [Mil98a] und die Tendenz zur intrinsischen Phasenseparation [Dag01] wurden hingegen erst innerhalb der letzten zehn Jahre entdeckt.

Das erneuerte Interesse an der Substanzklasse der Manganate begründet sich in ihren komplexen festkörperphysikalischen Eigenschaften, gepaart mit dem Anwendungspotential dünner Schichten in der Sensorik. Als mögliche Anwendungsfelder wurden z.B.:

- 1) magnetische Feldsensoren (unter Ausnutzung des CMR-Effekts oder des Tunneleffekts in einer Spinvalve-Struktur; Mikrowellen-CMR-Sensor [Ven98]),
- 2) Bauelemente basierend auf dem elektrischen Feldeffekt in einer unterdotierten Manganatschicht [Mat97],
- 3) bolometrische, kühlungsfreie Infrarot-Sensoren (unter Ausnutzung des Metall-Isolatorübergangs bei der Curie-Temperatur) [Kim03] und
- 4) HTSL-CMR Hybrid-Bauelemente [Ven98; Wei02]

vorgeschlagen. Die hohe Spinpolarisation sollte vor allem in Tunnel- und Spinvalve-Strukturen zu höheren Signalgrößen führen, während die Feldempfindlichkeit des

CMR-Effektes meist zu gering ist. Daher wird hauptsächlich auf dem Gebiet der extrinsischen Magnetowiderstandseffekte, nämlich

- 1) des Korngrenzenmagnetowiderstands und
  - 2) der spinpolarisierten elektrischen Leitung in ferromagnetischen Tunnelkontakten
- geforscht. Das Hauptproblem für potentielle Anwendungen liegt jedoch in der starken Temperaturabhängigkeit der Magnetowiderstandseffekte, die eine Konkurrenzfähigkeit mit Co / Cu-GMR Sensoren [Sch00; Hüt02] oder Co-basierten Tunnelementen [Moo95] bei Raumtemperatur bisher verhindert. Neben den relativ niedrigen Curie-Temperaturen von maximal 100°C sind dafür die noch wenig aufgeklärten Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften metallischer Manganate verantwortlich, die beispielsweise beim Tunnelprozess dominieren.

Die reproduzierbare Präparation hochwertiger dünner Schichten ist eine Voraussetzung für die Entwicklung von anwendbaren Dünnschicht-Bauelementen. Literaturdaten der letzten zehn Jahre zeigen hingegen ein breites Spektrum von Eigenschaften dünner Schichten mit derselben chemischen Zusammensetzung und Schichtdicke. Dies hängt zum Teil mit dünnschichttypischen Eigenschaften wie dem biaxialen Spannungszustand infolge der Gitterfehlpassung zum Substrat zusammen. Deshalb wurden in verschiedenen Gruppen weltweit die Eigenschaften der Manganate in Abhängigkeit von der Substratwahl (z.B. [Bla99]), der Schichtdicke (z.B. [Pra99; Gro00; Zha01; Zie02]), dem durch Temperbehandlungen modifizierbaren Sauerstoffgehalt (z.B. [DeT98]) und der spezifisch ausgebildeten Mikrostruktur der Schichten (Wachstumstyp, Gitterbaufehler usw.) (z.B. [Aar98; Leb98; Gom99; Wie99]) untersucht.

Das allgemeine Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Aufklärung struktureller Einflüsse auf die magneto-resistiven Eigenschaften dünner Schichten der prototypischen Manganate  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) und  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCMO). Dazu zählen im wesentlichen

- 1) die epitaktische Dehnung der Schichten infolge der Gitterfehlpassung zum Substrat oder im Multilagenstapel,
- 2) die Unterdrückung des Ferromagnetismus an Grenzflächen und
- 3) das Auftreten einer Textur in polykristallinen Schichten.

Dazu wurden Einzelschichten und heteroepitaktische periodische Multilagen durch gepulste Laserdeposition mit einem KrF Excimerlaser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) unter Nutzung der Methode der „off-axis“ Deposition [Hol95] präpariert. Mit dieser Präparation ist es möglich sehr glatte Schichten, nahezu ohne die sonst lasertypischen „droplets“ (tröpfchenförmige Teilchen) auf der Schichtoberfläche zu erzeugen. Die eingesetzten experimentellen Methoden umfassen verschiedene Verfahren der Röntgendiffraktometrie, Rasterkraftmikroskopie (AFM), Magnetisierungsmessungen und elektrische Transportmessungen in magnetischen Feldern bis 60 T. Im Rahmen von Kooperationen wurden außerdem umfangreiche Charakterisierungen der Mikrostruktur durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgenommen und das dielektrische Verhalten durch Breitband-Ellipsometrie analysiert. In Kapitel 4 der Arbeit wird auf die Ergebnisse zum Korngrenzen-Magnetowiderstand texturierter polykristalliner  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf YSZ(100)-Substraten eingegangen. Der Einfluss der Verspannung epitaktischer Schichten wird in Kapitel 5 anhand von zwei

Probenserien mit jeweils abgestufter Schichtdicke (Serie 1: zwischen 2 nm und 165 nm; Serie 2: zwischen 4 nm und 240 nm) betrachtet. Kapitel 6 beschreibt die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften von periodischen epitaktischen  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3)_n / \text{STO}(100)$ -Multilagen mit Lagendicken des LSMO bis unter 2 nm, die auf den Stellenwert der Grenzflächeneigenschaften schließen lassen. In allen drei Kapiteln wird ausführlich auf die Struktur der Schichten (Epitaxie, quantitative Gitterkonstantenentwicklung, Korngröße, Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauhigkeit, Gitterbaufehler) und ihre Auswirkungen auf die funktionalen Eigenschaften wie den Magnetowiderstand und die ferromagnetische Curie-Temperatur eingegangen.

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 422: „**Strukturbildung und Eigenschaften in Grenzschichten**“ am *IFW Dresden* durchgeführt.

## Kapitel 2

# Grundlagen und Stand der Forschung

## 2.1 Kristallstruktur

### 2.1.1 Perowskite

Als Perowskite bezeichnet man eine Gruppe von Verbindungen, die sich durch einen bestimmten Gittertyp, der nach dem Mineral Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) benannt ist, auszeichnen. Sie besitzen die allgemeine Summenformel  $\text{ABO}_3$ , wobei der Radius der A-Ionen größer ist als der Radius der B-Ionen. In der idealen kubischen Struktur (Raumgruppe RG  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) besetzen die größeren A-Ionen die Ecken eines Würfels (0,0,0). Die B-Ionen zentrieren diesen  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , und die O-Ionen finden sich auf den Würfelflächen  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Dabei bilden die A- und O-Ionen zusammen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der ein Viertel der oktaedrischen Lücken mit B-Ionen besetzt sind (Abb.2.1). Es gibt unter den in einer Perowskitstruktur kristallisierenden Verbindungen neben den Oxiden auch beispielsweise  $\text{ABCl}_3$ ,  $\text{ABBr}_3$  oder  $\text{ABS}_3$ , diese werden hier aber nicht weiter betrachtet.

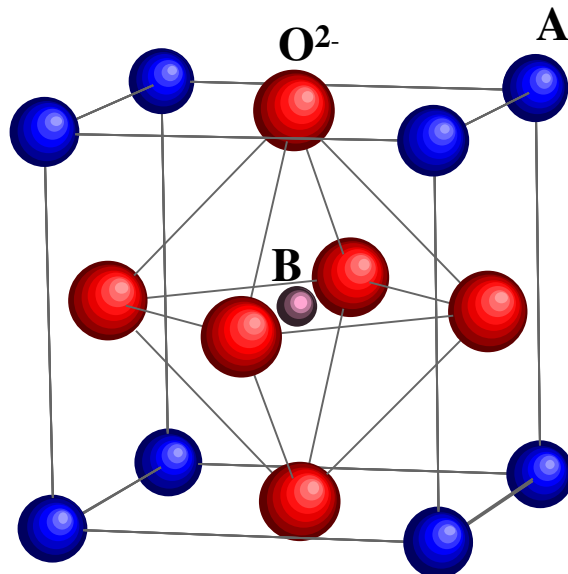


Abb.2.1: Ideale kubische Perowskitstruktur  $\text{ABO}_3$  (RG  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ), Wertigkeiten von A und B-Ionen ergeben in der Summe + 6

Aus der Koordinationsgeometrie der Perowskite  $\text{A}^{[12]}\text{B}^{[6]}\text{O}_3^{[4+2]}$  folgt für die Radiensummen die Beziehung:

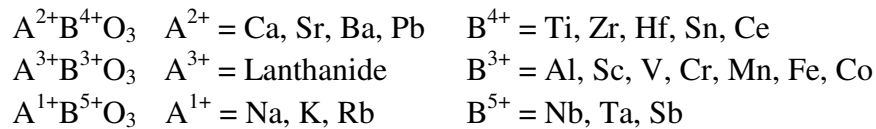
$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (2.1)$$

wobei  $R_A \approx R_O$  und  $R_B \approx 0.058 \text{ nm}$  ( $R_O = 0.14 \text{ nm}$ ) [Coe99]. Nach Goldschmidt [Gol26] sind gewisse Toleranzen zugelassen, innerhalb derer die Perowskitstruktur noch auftritt. Es muß die Bedingung

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (2.2)$$

mit  $t = 0.8 - 1.1$  erfüllt sein. Die kubische Struktur ist bezüglich dieser Bedingung jedoch nur bei einem Toleranzfaktor  $t = 1$  stabil. Wenn der Toleranzfaktor  $t < 1$  ist, stehen die B-O Bindungen unter Druckspannung und die A-O Bindungen unter Zugspannung. Das Gitter baut diese Spannungen durch eine Rotation der  $\text{BO}_6$ -Oktaeder um eine kubische Kristallrichtung ab, dabei krümmt sich der B-O-B Bindungswinkel von  $180^\circ$  zu  $(180^\circ - \phi)$ . Außerdem reduzieren sich Anzahl und Länge der kürzesten A-O Bindungen in der Struktur, d.h. die Koordinationsgeometrie wird erniedrigt. Dies alles bewirkt eine Verringerung der Symmetrie, und es erfolgt ein kristallographischer Phasenübergang. Eine Rotation der  $\text{BO}_6$ -Oktaeder um  $[001]_{\text{kub}}$  hat eine tetragonale Symmetrie (RG  $I4/mc$ ) zur Folge, um  $[111]_{\text{kub}}$  eine rhomboedrische Symmetrie (RG  $R\bar{3}c$ ), um  $[110]_{\text{kub}}$  die orthorhombische Symmetrie (RG  $Pnma$  oder  $Pbnm$ ) und um  $[101]_{\text{kub}}$  die orthorhombische Symmetrie (RG  $Imma$ ). Die meisten Perowskite kristallisieren in rhomboedrischen oder orthorhombischen Strukturen. Ist der Toleranzfaktor  $t > 1$ , erfolgt ein Wechsel von kubischer (fcc) Stapelung der  $\text{AO}_3$  Ebenen zu hexagonaler Stapelung [Goo98].

Typisch für die Perowskite ist, daß die Wertigkeit der Ionen beinahe beliebig supplementierbar ist.



Viele der perowskitischen Verbindungen bilden untereinander Mischkristalle, wobei auf beiden Kationenplätzen Substitutionen möglich sind.

Da die realen Kristallstrukturen nur durch geringfügige Verschiebungen von der idealen kubischen Struktur (siehe Abb.2.1) verschieden sind, wird diesen Strukturen eine charakteristische *pseudokubische Gitterkonstante*  $a_0$  zugeordnet. In Abb.2.2 ist skizzenhaft das Verhältnis der verschiedenen Einheitszellen dargestellt. Die vergrößerte kubische Zelle mit  $2a^k = 2a_0$  enthält 8 Formeleinheiten ( $Z = 8$ ). Zu dieser können die meisten realen Strukturen in Beziehung gesetzt werden. So ist die rhomboedrische Zelle mit  $a^r \approx 2a_0$  und  $\alpha^r \approx 90.4^\circ$  eine leicht in  $[111]$ -Richtung deformierte Version dieser kubischen Zelle. Eine zweite kleinere rhomboedrische Zelle mit  $a^{r'} \approx \sqrt{2} a_0$  und  $\alpha^{r'} \approx 61^\circ$  ist auf die selbe Art deformiert enthält aber nur 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine orthorhombische Zelle mit  $a^o \approx \sqrt{2} a_0 \neq b^o \approx \sqrt{2} a_0$  und  $c^o \approx 2a_0$  hat 4 Formelein-

heiten pro Elementarzelle. Ferner existieren noch eine tetragonale Zelle ( $a^t = b^t \approx \sqrt{2} a_0$ ,  $c^t \approx 2a_0$ ) und verschiedene monokline Einheitszellen [Coe99].

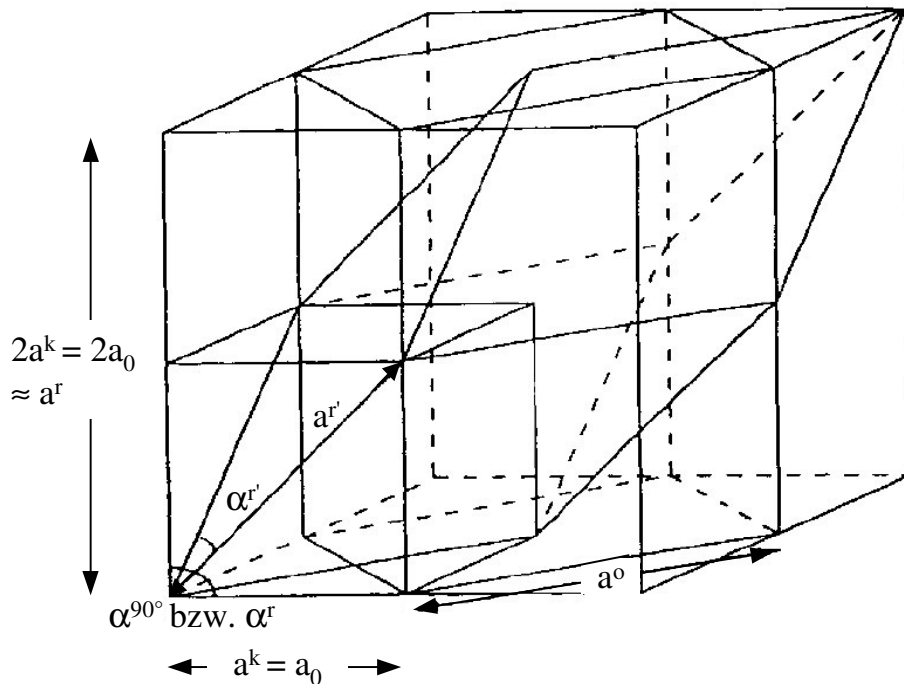


Abb.2.2: Verhältnis der Einheitszellen (kubisch  $a^k = a_0$ , orthorhombisch  $a^o \approx \sqrt{2} a_0$  und rhomboedrisch  $a^r \approx 2a_0$  und  $\alpha^r \approx 90.4^\circ$  oder  $a^r \approx \sqrt{2} a_0$  und  $\alpha^r \approx 61^\circ$ ), die zur Beschreibung der Manganperowskite genutzt werden. Dabei bezeichnet  $a_0$  die pseudokubische Gitterkonstante [Coe99].

## 2.1.2 Epitaxie von oxidischen Perowskiten

Unter den oxidischen Perowskiten  $ABO_3$  gibt es etliche mit einer pseudokubischen Gitterkonstante um  $3.9 \text{ \AA}$ . Diese besitzen (trotz ihrer ähnlichen Gitterstruktur) ein sehr weites Spektrum elektronischer und magnetischer Eigenschaften, wie an einigen Beispielen in Tab.2.1 zu erkennen ist. Die Abweichung zwischen den Gitterkonstanten zweier Verbindungen beträgt in der Regel nur wenige Prozent. Daher ist es oft möglich, diese Verbindungen als dünne Schichten epitaktisch aufeinander wachsen zu lassen, sofern die Wachstums- und Existenzbedingungen (Abscheidetemperatur und Gasatmosphäre während der Abscheidung, Interdiffusion von Ionen zwischen den verschiedenen Verbindungen) miteinander verträglich sind. Prinzipiell ermöglicht das viele interessante Eigenschaftskombinationen in perowskitischen Mehrschichtsystemen bei einer hohen kristallinen Qualität.

Tab.2.1: Einige oxidische Perowskite und Verbindungen mit perowskitartig geschichteter Struktur (\*) mit einer pseudokubischen Gitterkonstante um 3.9 Å und ihr magnetisches und elektrisches Verhalten. Gitterkonstanten sind, sofern nicht anders angegeben, der JCPDF Datenbank entnommen.

Chem. Verbindung	Magnetismus	Elek. Leitung	Gitterkonstante (Å)
SrTiO <sub>3</sub>	Diamagnetisch	Dielektrisch	3.905
LaAlO <sub>3</sub>	Diamagnetisch	Dielektrisch	3.821
NdGaO <sub>3</sub>	Paramagnetisch	Dielektrisch	$a= 5.43, b= 5.5, c= 7.71$
BaTiO <sub>3</sub>	Diamagnetisch	Ferroelektrisch	4.001 (rhomboedrisch)
PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Diamagnetisch	Ferroelektrisch	$\sim 3.93/ \sim 4.1 (a/c)$
Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Antiferromagnetisch	Dielektrisch	3.85 [Kir97]
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Ferromagnetisch	Metallisch	3.871 [Wie99]
SrRuO <sub>3</sub>	Ferromagnetisch	Metallisch	3.963
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (*)	Diamagnetisch	Supraleitend	$\sim 3.82/ \sim 3.88 (a/c)$

Unter *Epitaxie* versteht man das gesetzmäßig orientierte Aufwachsen einer kristallinen Substanz auf einer anderen, d.h. es besteht eine eindeutige Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Kristallgittern. Dabei können an der Grenzfläche Kristalldefekte, z.B. Anpassungsversetzungen, auftreten.

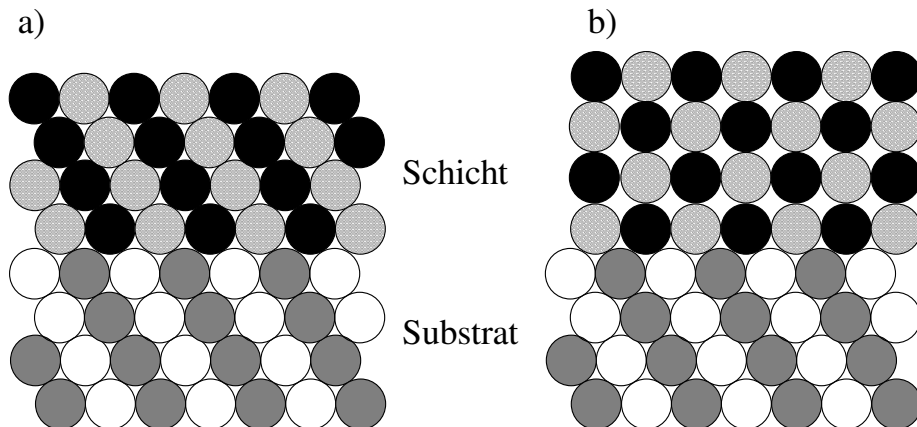


Abb.2.3: Schema zur Epitaxie bei a) gleichem Gittertyp von Schicht und Substrat und b) verschiedenem Gittertyp von Schicht und Substrat

*Kohärentes Wachstum* (siehe Abb.2.3) bezeichnet einen besonderen Fall der Epitaxie, bei dem das Kristallgitter an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien ungestört fortgesetzt wird. Dabei können allerdings Gitterplätze abweichend von der Stöchiometrie der beiden Komponenten besetzt sein (z.B. infolge von Interdiffusion). Die Gitterkonstanten in der Schichtebene werden von der aufwachsenden Schicht unverän-

dert übernommen. Erst mit wachsender Schichtdicke erfolgt eine elastische Relaxation des Kristallgitters der aufwachsenden Schicht oder die Ausbildung von Kristalldefekten. Als Folge der Gitterfehlpassung zwischen zwei epitaktisch aufeinander gewachsenen Perowskiten ergibt sich ein mechanischer Spannungszustand, der auch als *epitaktische Spannung* bezeichnet wird. Die Komponente mit der geringeren (größeren) Gitterkonstante steht unter Zugspannung (Druckspannung). Der Spannungszustand ist biaxialer Natur, da er in der Schichtebene wirkt. Das Kristallgitter reagiert in der dazu senkrechten Richtung (Schichtnormale) entsprechend seiner elastischen Eigenschaften mit einer Querkontraktion oder Querdilatation. Dementsprechend sind zugespannte Schichten in der Regel durch eine verringerte Gitterkonstante in der Schichtnormalen gekennzeichnet. Ausnahmen bilden die Fälle, bei denen der Spannungszustand eine Änderung der chemischen Zusammensetzung bewirkt, beispielsweise durch Einbau von Leerstellen im Kristallgitter. So reagieren Manganate  $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$  auf sehr starke Zugspannungen durch Einbau von Sauerstoff-Leerstellen, da dadurch die Gleichgewichtsgitterkonstante vergrößert werden kann.

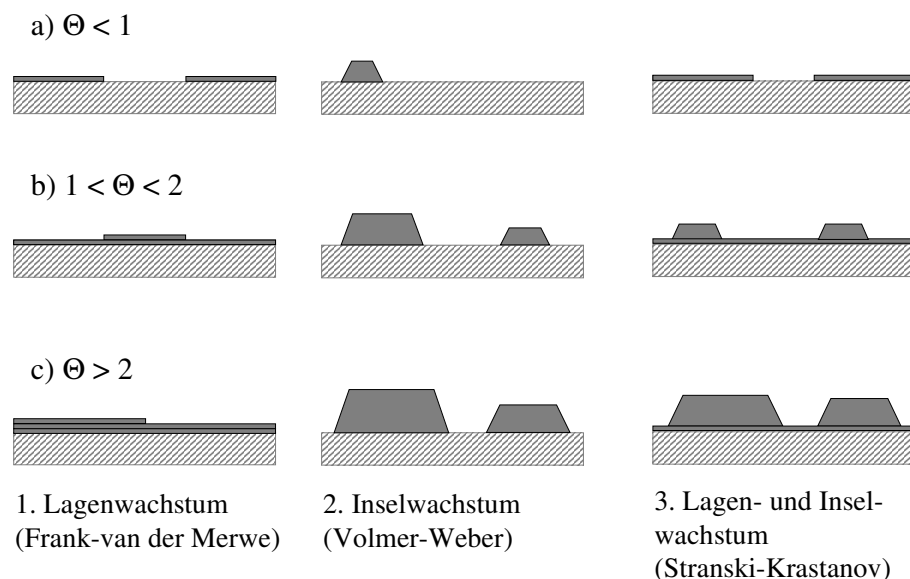


Abb.4.4: Schema der Wachstumsmechanismen dünner Schichten;  $\Theta$  bezeichnet die Anzahl der abge-schiedenen Monolagen

Das Wachstum dünner Schichten kann wie folgt klassifiziert werden (Abb.4.4): Es tritt in Abhängigkeit von den Depositionsparametern und den Materialeigenschaften 1) Lagenwachstum (Typ Frank-van der Merwe), 2) Inselwachstum (Typ Volmer-Weber) oder 3) gemischtes Lagen- und Inselwachstum (Typ Stranski-Krastanov) der dünnen Schicht auf.

Der Abbau der elastischen Energie infolge der Gitterfehlpassung erfolgt bei dickeren Schichten in Form von *Kristallbaufehlern*, die eine Verringerung der mechanischen Spannung herbeiführen. In Perowskiten treten dabei folgende typische Kristallbaufehler auf: Versetzungen [Aar98; Gom97; Gom99; Wie99], Sauerstoff- oder Metallionen-Leerstellen, Domänen mit unterschiedlichen Orientierungen des (z.B. orthorhombi-



schen) Kristallgitters [Leb98], Antiphasengrenzen [Aar98; Zan99], Zwillingsgrenzen und / oder kolumnares Wachstum [Gom97; Wie99].

*Epitaxie von Perowskiten auf Si:* Vor einigen Jahren gelang es McKee et al. [McK98], epitaktische SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Si(001) abzuscheiden, wodurch ein vielversprechender technologischer Zugang zur Integration oxidischer Perowskite in mikroelektronische Bauelemente (Kondensatoren) geschaffen wurde. Si tritt in Diamantstruktur auf, wobei TiO<sub>2</sub>-Lagen kohärent auf die (001) - Oberfläche abgeschieden werden können, wodurch ein epitaktisches Wachstum von SrTiO<sub>3</sub> (STO) möglich wird. In späteren Arbeiten konnten ferroelektrische Perowskite mit sehr guten Eigenschaften bei relativ niedriger Temperatur (450°C) auf SrTiO<sub>3</sub> / Si(001) präpariert werden (z.B. [Wan02]).

### 2.1.3 Lanthanmanganate

Lanthanmanganate oder Seltenerd-Manganate sind magnetische Perowskite der allgemeinen chemischen Zusammensetzung R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> mit R = La, Bi oder Seltenerdmetall und einem nicht dreiwertigen Dotierungsmetall A = Sr, Ca, Ba, Pb (zweiwertig); K, Na (einwertig); Ce, Te (vierwertig). Der Sauerstoffgehalt kann in beiden Richtungen von dem des stöchiometrischen Perowskits abweichen, wobei bei δ > 0 Sauerstoffleerstellen und bei δ < 0 Leerstellen der A- und B-Gitterplätze im Kristallgitter vorliegen. Außerdem können Mischverbindungen mit einer Reihe anderer Übergangsmetall-Perowskite (Titanate, Ruthenate, Galate etc. [Yus02]) erzeugt werden. Die undotierte Stammverbindung der Lanthanmanganate, das LaMnO<sub>3</sub>, ist ein orthorhombischer, antiferromagnetischer Isolator. Das dreiwertige Mn<sup>3+</sup>-Ion besitzt die Elektronenkonfiguration 3d t<sub>2g</sub><sup>3</sup> e<sub>g</sub><sup>1</sup>. Aufgrund der Einfachbesetzung des e<sub>g</sub>-Orbitals ergibt sich ein ausgeprägter Jahn-Teller-Effekt (siehe auch Kap.2.2), der sich in einer Längsstreckung der MnO<sub>6</sub>-Oktaeder äußert (siehe Abb.2.5.b).

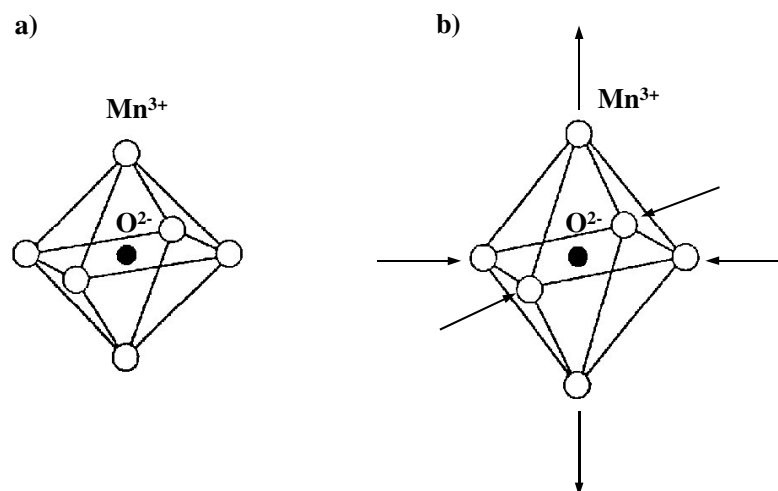


Abb.2.5: Deformation des MnO<sub>6</sub>-Oktaeders durch den Jahn-Teller-Effekt

Durch eine langreichweitige Ordnung der  $e_g$ -Orbitale (*Orbitalordnung*, siehe Kap.2.2.1) und damit der Jahn-Teller-Deformationen entsteht eine orthorhombische Kristallsymmetrie (Typ O'). Der Jahn-Teller-Effekt vermittelt eine starke Kopplung der Elektronenstruktur an die Deformationsmoden der  $MnO_6$ -Oktaeder.

Durch Dotierung oder gezielte Substitution von Seltenerdmetallen wird der mittlere Ionenradius des A-Gitterplatzes (bezogen auf die  $ABO_3$ -Struktur) verändert. Infolgedessen treten verschiedene Kristallstrukturen auf, wie in Abb.2.6 am Beispiel von 30%-dotierten, ferromagnetischen Manganaten zu sehen ist.

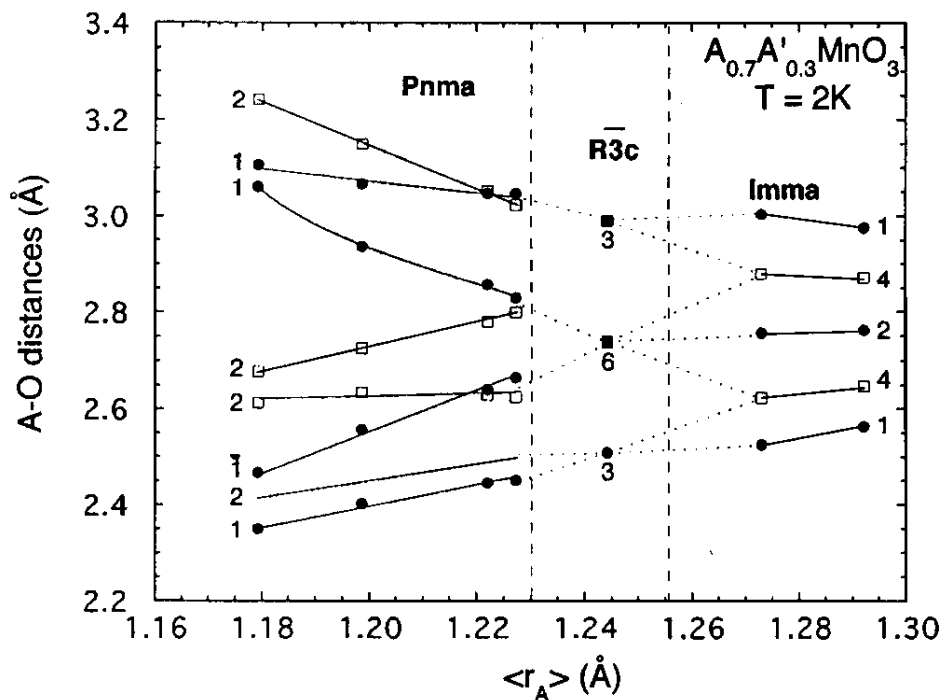


Abb.2.6: Bindungslänge A-Kation zu Sauerstoff als Funktion des Radius  $r_A$  der Verbindung  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ ; Nummern an den Linien geben die Bindungsanzahl wieder, Linien dienen zur Orientierung, gestrichelte Linien markieren kristallographische Phasenübergänge [Rad97]

Mit wachsendem Ionenradius des A-Platzes nimmt der Toleranzfaktor (siehe Gl. 2.2) zu und die Struktur kommt der kubischen näher. (Toleranzfaktoren über 1 werden fast nicht erreicht.) Dabei erfahren die für die elektronischen Eigenschaften wesentlichen Bindungslängen Mn-O und die Bindungswinkel Mn-O-Mn systematische Veränderungen, beispielsweise kommt mit wachsendem A-Ionenradius der mittlere Bindungswinkel dem idealen Wert von  $180^\circ$  näher (Abb.2.7). Daher erlaubt die Wahl der A-Ionen eine systematische Modifikation der elektronischen Bandstruktur (siehe Kap.2.2). Als Tendenz läßt sich angeben, daß ein größerer Ionenradius des A-Gitterplatzes eine größere Bandbreite des Leitungsbandes bewirkt.

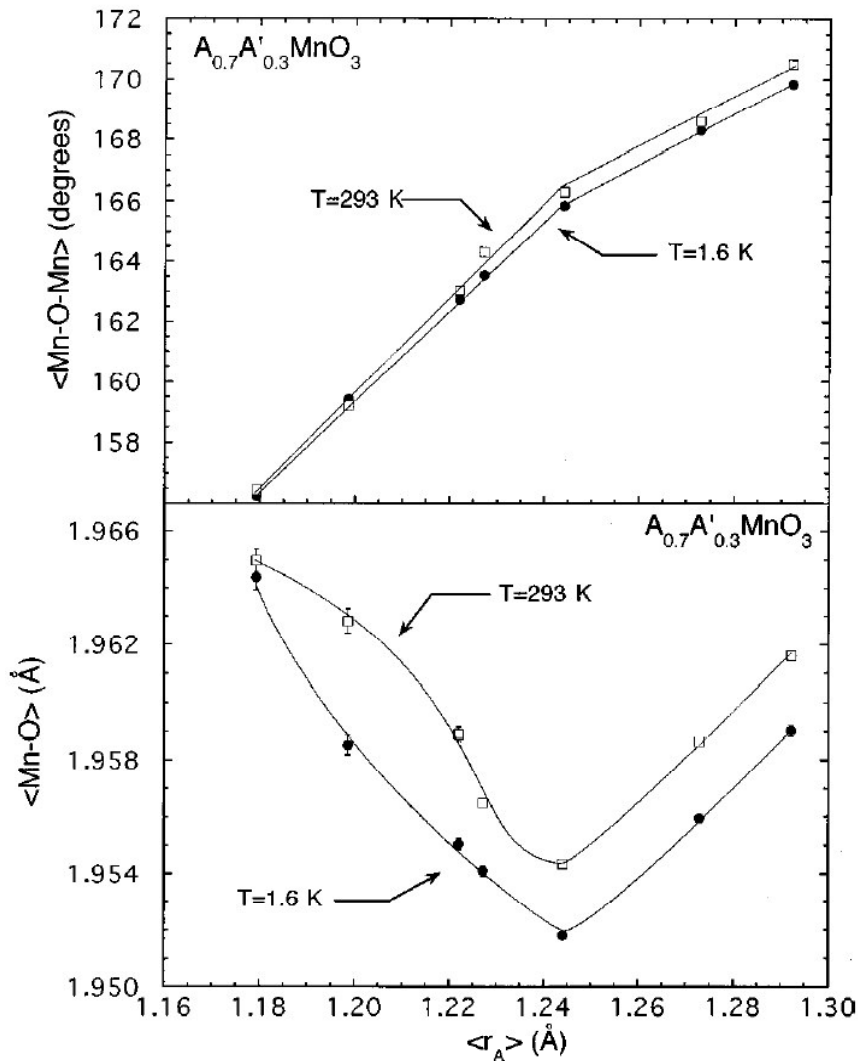


Abb.2.7: Bindungswinkel Mn-O-Mn (oben) und mittlere Mn-O Bindungslänge (unten) in Abhängigkeit vom mittleren Radius des A-Ions in  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ -Verbindungen [Rad97]

Umgekehrt tritt eine Rückwirkung des elektronischen Zustands auf das Kristallgitter auf. Dies äußert sich z.B. in der thermischen Ausdehnung beim ferromagnetischen Übergang, wo eine Volumenabnahme der Elementarzelle von bis zu 0.1% auftritt [Iba95; DeT96]. Die Deformationen der  $MnO_6$ -Oktaeder nehmen im metallischen Zustand einen dynamischen Charakter an und sind im Mittel geringer.

Die beiden ferromagnetischen metallischen Manganate, die in Form von dünnen Schichten Gegenstand dieser Arbeit sind, sind  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  und  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ . Durch die unterschiedliche Wertigkeit von Lanthan und dem Substitutionselement entsteht eine Mischvalenz des Mn entsprechend  $La_{0.7}^{3+}A_{0.3}^{2+}Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+}O_3^{2-}$ . Die Verbindung  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (LCMO) kristallisiert in der orthorhombischen Struktur (RG Pnma) (Abb.2.8.a), während  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO), bei einem größeren Ionenradius des  $Sr^{2+}$ -Ions, eine rhomboedrische Struktur (RG  $R\bar{3}c$ ) aufweist (Abb.2.8.b).

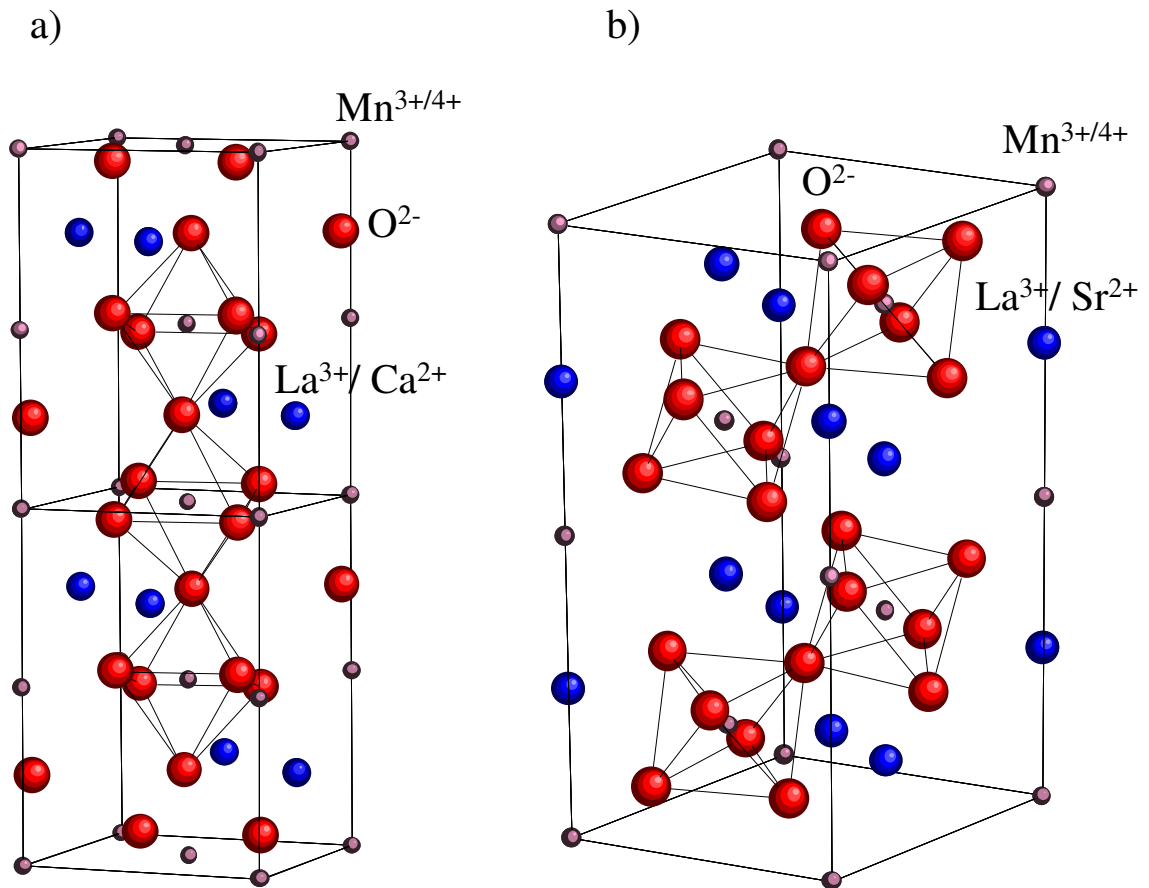


Abb.2.8: Kristallstrukturen von a)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (RG  $\text{Pnma}$ ) und b)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (RG  $\bar{\text{R}}\bar{3}\text{c}$ )

## 2.2 Magnetismus und spinpolarisierter Elektronentransport in Lanthanmanganaten

### 2.2.1 Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit

In den 50er Jahren wurde antiferromagnetisches  $\text{LaMnO}_3$  mit Sr, Ca, Ba oder Pb dotiert, um ferromagnetische Isolatoren für die Elektrotechnik zu entwickeln [San50]. Es wurde beobachtet, daß zunächst ein ferromagnetischer Zustand und bei höherer Dotierung außerdem metallische Leitfähigkeit auftreten. Die ferromagnetische Ordnung wurde als Voraussetzung für die gute elektrische Leitfähigkeit (mit spezifischem Widerstand um  $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ) erkannt. Diese ersten Studien wurden an durch Festkörperreaktion hergestelltem keramischem Material durchgeführt. Auch der typische Korngrenzen-Magnetowiderstand polykristalliner Proben, der bis zu 30% in Magnetfeldern von  $\sim 0.1 \text{ T}$  betragen kann, wurde bereits beobachtet [Vol54]. In den 70er Jahren folgten Arbeiten an ferromagnetisch-metallischen Einkristallen (z.B. an  $(\text{La, Pb})\text{MnO}_3$ , [Sea70]), die in der Umgebung der ferromagnetischen Curie-Temperatur eine enorme Abnahme des elektrischen Widerstands in einem äußeren Magnetfeld der Größenordnung  $1 \text{ T}$  (z.B.  $-60\%$  in  $5 \text{ T}$ ) demonstrierten. Abbildung 2.9 [Hun95] zeigt den elektrischen Widerstand einer LCMO-Schicht und den resultierenden Magnetowiderstand  $MR$ . Der Magnetowiderstand  $MR$ , der dimensionslos ist, kann durch eine der folgenden zwei Definitionen berechnet werden:

$$MR_0 = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (2.3)$$

$$MR_H = \frac{\Delta R}{R_H} = \frac{R_H - R_0}{R_H} \quad (2.4)$$

dabei ist  $R_0$  der Widerstand im Nullfeld und  $R_H$  der Widerstand bei hohem Feld. Gleichung (2.4) kann dementsprechend Werte über 100% liefern. Später erhielt dieser große, negative Magnetowiderstand die Bezeichnung „Colossal Magnetoresistance“ (CMR), in Anlehnung an den 1988 entdeckten „Giant Magnetoresistance“ (GMR) in ferromagnetisch-metallischen Multilagen.

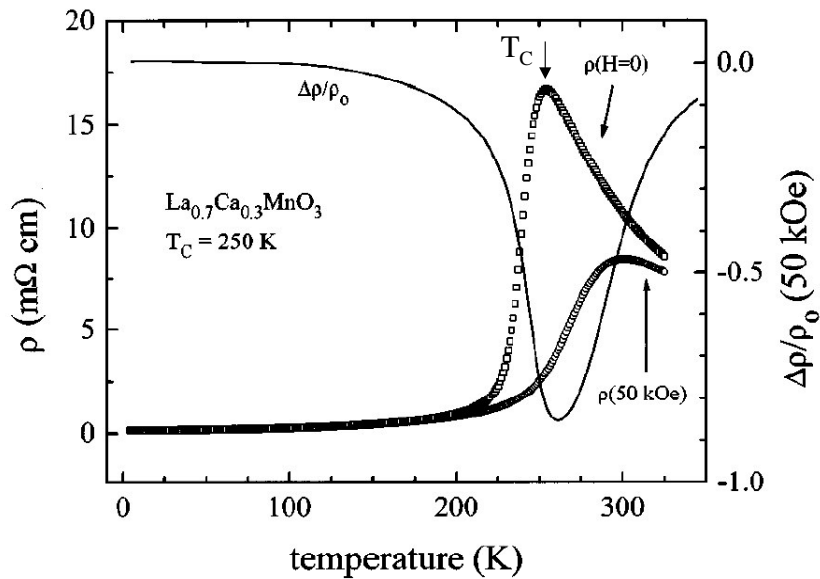


Abb.2.9: Spezifischer elektrischer Widerstand einer  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schicht im Magnetfeld  $\mu_0 H = 0$  T und  $\mu_0 H = 5$  T (links) und der resultierende Magnetowiderstand (rechts) als Funktion der Temperatur [Hun95].  $T_C$  ist die ferromagnetische Ordnungstemperatur, die mit dem Metall-Isolatorübergang zusammenfällt.

Die ersten orientierten Dünnschichten mit großem CMR-Effekt wurden Anfang der 90er Jahre durch gepulste Laserdeposition [Hel93; Hel95; Jin94] bzw. Sputtern präpariert.

Bereits 1955 wurde durch Wollan und Köhler [Wol55] ein vollständiges magnetisches Phasendiagramm der Dotierungsreihe  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  durch Neutronenbeugung vermessen, das auch die Grundlage für die Entwicklung theoretischer Konzepte bildete.

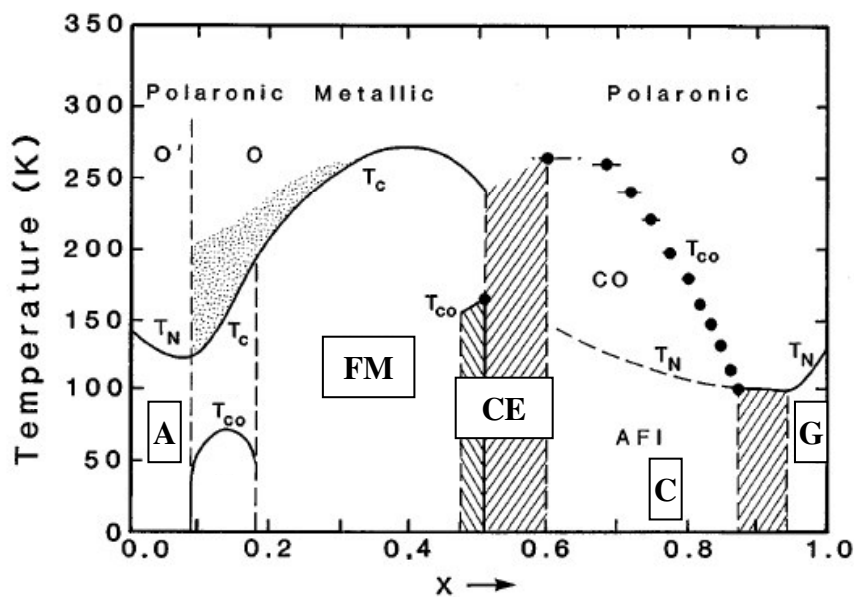


Abb.2.10: Phasendiagramm von  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [Goo99]. Abkürzungen: O' - orthorhombisch mit  $cla < \sqrt{2}$ , O - orthorhombisch mit  $cla > \sqrt{2}$ ;  $T_{CO}$  - Ladungs- und Ordnungstemperatur;  $T_N$  - Neel-Temperatur;  $T_C$  - Curie-Temperatur; A, CE, C, G - antiferromagnetische Isolatoren (AFI), FM - ferromagnetisches Metall.

Abbildung 2.10 gibt das Phasendiagramm von  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  wieder. Man findet bei fortschreitender Dotierung eine Abfolge verschiedener antiferromagnetischer Strukturen (Typ A, Typ CE, Typ C, Typ G) und einen ferromagnetischen Bereich (FM) zwischen etwa 20% und 50% Dotierung.

Spätere Untersuchungen mittels Elektronenbeugung [Che99] zeigen ein weiteres zentrales Phänomen der Manganate, das nur im Isolatorzustand auftritt: Ein regelmäßig geordnetes Gitter der lokalisierten Ladungsträger. Die *Ladungsordnung* ist besonders ausgeprägt für Dotierungen um  $x = 0.5$ ,  $x = 0.125$  und  $x = 0.75$ , die koinkommensurable Ladungsgitter erwarten lassen. Begleitet wird die Ladungsordnung oft auch durch eine regelmäßige räumliche Anordnung der durch die Ladungsträger besetzten Orbitale ( $3d e_g^1$ ), die als *Orbitalordnung* bezeichnet wird (siehe auch Kap.2.1.3).

### 2.2.2 Theoretische Konzepte

Zum Verständnis des gekoppelten Auftretens von Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit wurde von Zener [Zen51a; Zen51b] ein neuartiger magnetischer Austauschmechanismus, der *Doppelaustausch*, vorgeschlagen. Aufgrund der starken ferromagnetischen Kopplung der Elektronenspins in der 3d-Schale des Mn-Ions (Hundsche Kopplung) und andererseits des kinetischen Energiegewinns bei Delokalisierung der Elektronen wird ein leitfähiger Zustand mit paralleler Ausrichtung der Mn-Momente energetisch günstig. Der Transport der 3d Elektronen vermittelt also eine ferromagnetische Kopplung der lokalisierten magnetischen Mn-Momente, sofern die Ladungsträgerdichte (Dotierung) einen geeigneten Wert hat. Im Detail erfolgt der Elektronentransfer über die dazwischenliegenden O 2p Orbitale. (Es wurde ein Doppelsprung eines Elektrons vom  $\text{Mn}^{3+}$  zum O und eines anderen Elektrons vom O zum benachbarten  $\text{Mn}^{4+}$  angenommen, daher der Begriff „Doppelaustausch“.) Für das Konzept des ferromagnetischen Doppelaustauschs scheint der Sauerstoff jedoch unwichtig zu sein. Bei geringerer Dotierung wird der ferromagnetische Doppelaustausch schwächer und steht in Konkurrenz zum (meistens) antiferromagnetischen Superaustausch der lokalisierten Mn 3d - O 2p - Mn 3d Orbitale. In einem gewissen Übergangsbereich geringer Dotierung wurden daher gekantete Spinstrukturen vorgeschlagen [Gen60]. Das Transferintegral der Elektronen ist dann proportional zu  $\cos(\Theta/2)$  mit dem Winkel  $\Theta$  zwischen den benachbarten Mn-Spins. Die Realisierung gekanteter magnetischer Strukturen [Pim00; Gec01] steht allerdings in Konkurrenz zu einem gemischten Phasenzustand mit koexistierenden ferromagnetischen und antiferromagnetischen Bereichen (siehe unten).

Ein zweites wichtiges Konzept der Festkörperphysik wurde ursprünglich anhand der Beobachtungen an Manganaten aufgestellt: das *Jahn-Teller-Polaron*. Darunter versteht man einen Ladungsträger, der aus einem beweglichen Elektron und der durch den Jahn-Teller-Effekt erzeugten lokalen Deformation des Kristallgitters (siehe Kap.2.1.3) be-

steht. Da diese Deformation zur Absenkung der Elektronenenergie führt, kann sie eine Bindung / Lokalisation des Ladungsträgers bewirken. (Ein analoges Konzept für die Wechselwirkung des beweglichen Elektrons mit dem lokalen magnetischen Gitter ist das *magnetische Polaron*, das in einer Ausrichtung der benachbarten Mn-Spins zum Spin eines Ladungsträgers besteht.) Der Jahn-Teller-Effekt ist maßgeblich am Auftreten des Isolatorzustands im paramagnetischen Zustand beteiligt. Millis [Mil98a] und weitere Autoren (z.B. [Röd96; Cal99a]) zeigten, daß die magnetische Unordnung allein nicht für die Lokalisierung der Ladungsträger ausreicht. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands einkristalliner Proben und epitaktischer, defektarmer Schichten im paramagnetischen Zustand lässt sich oft gut durch ein Transportgesetz für das Hopping kleiner adiabatischer Polaronen nach Holstein [Hol59] beschreiben [DeT98].

Abbildung 2.11 veranschaulicht die für den Magnetismus und die elektrische Leitung verantwortlichen 3d Elektronenniveaus der Mn-Ionen. Anhand dieses Bildes kann man die wesentlichen mikroskopischen Wechselwirkungen zusammenfassen. Die insgesamt fünf 3d Zustände werden durch das Kristallfeld ( $\Delta_{cf} \sim 1.8$  eV in  $\text{LaMnO}_3$ ) der sechs umgebenden O-Ionen in drei niedriger liegende und zwei höher liegende aufgespalten. Die Besetzung mit Elektronen erfolgt entsprechend der 1. Hundschen Regel. Das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion besitzt einen einfach besetzten  $e_g$ -Zustand, wodurch die Jahn-Teller-Deformation einen deutlichen Energiegewinn bewirkt ( $2\delta_{JT} \sim 1.2$  eV,  $\text{LaMnO}_3$ ). Hier nicht zu sehen, aber ebenfalls wesentlich, ist die antiferromagnetische Kopplung der  $t_{2g}$ -Niveaus benachbarter Mn-Ionen. Um die Energie der  $e_g$ -Elektronen theoretisch zu beschreiben, müssen außerdem noch ihre kinetische Energie (siehe Doppelaustausch-Mechanismus) und ihre Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt werden [Dag01].

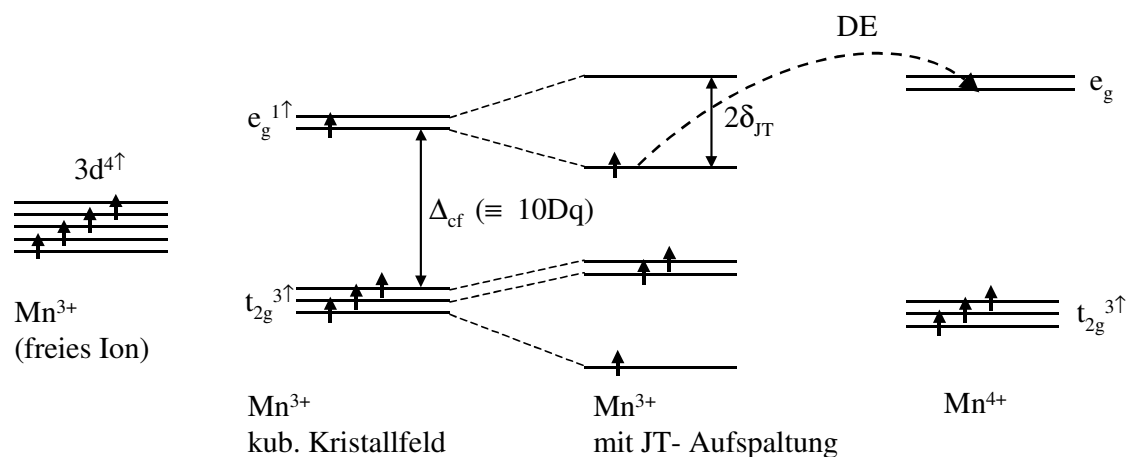


Abb.2.11: Elektronenzustände des  $\text{Mn}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions.  $Dq$  bezeichnet die Kristallfeldaufspaltung und  $2\delta_{JT}$  die Jahn-Teller-Aufspaltung. DE deutet den Elektronentransfer beim ferromagnetischen Doppelaustausch an.

In den metallischen Manganaten formen die überlappenden Mn 3d und O 2p Orbitale ein schmales Leitungsband mit einer Bandbreite um 1 eV. Die Bandbreite wächst mit



zunehmendem Mn-O-Mn-Winkel und mit abnehmendem Mn-O-Abstand (z.B. [Gar96; Gar97]). Durch Wahl des Dotierungselements oder durch Substitution von Seltenerdmetallen am La-Platz kann der mittlere Ionenradius variiert und damit verschiedene Bandbreiten eingestellt werden. So besitzt  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  eine bzgl. anderer Manganate große Bandbreite,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  eine mittlere und  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  eine geringe Bandbreite, da die Ionenradien von Ca und Pr geringer sind als die von Sr und La. (Bei der zuletzt genannten Verbindung sind die Elektronen lokalisiert.) Im ferromagnetischen Zustand sind die beiden Subbänder mit der Spinausrichtung parallel bzw. antiparallel zur Magnetisierungsrichtung um einen Betrag von etwa 2 eV aufgespalten. Dies eröffnet die Möglichkeit einer hohen Spinpolarisation  $P = ((N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)) / (N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)))$  der Leitungselektronen, d.h. die Zustandsdichten für die beiden Spinorientierungen bei der Fermienergie,  $N^\uparrow(E_F)$  und  $N^\downarrow(E_F)$ , sind stark unterschiedlich. Photoelektronenspektroskopische Messungen der spinaufgelösten Zustandsdichte an der Fermikante weisen auf die vollständige Spinpolarisation ( $P = 1$ ) von  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  bei tiefen Temperaturen hin [Par98]. Weitere Experimente z.B. zum spinabhängigen Tunneln (siehe Kap.2.2.4) und zur Andreev-Reflektion in Punktkontakten [Sou98; Nad01] belegen, daß die typischen ferromagnetisch-metallischen Manganate eine hohe (wenn auch unvollständige) Spinpolarisation des transportierten Elektronenstroms besitzen. (Dabei spielt neben den Zustandsdichten auch die Geschwindigkeit der Ladungsträger eine Rolle, die für die beiden Spinsubbänder stark verschieden sein kann.) Die ferromagnetisch-metallischen Manganate, z.B. die beiden in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, werden daher zur Gruppe der *Halbmetalle* gerechnet.

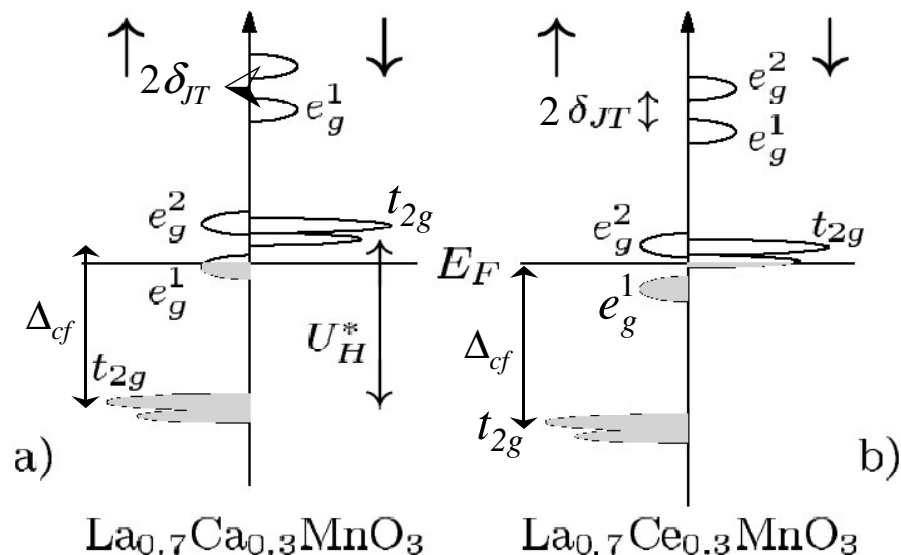


Abb.2.12: Schematische Bandstruktur von a)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  und b)  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  [Mit03];  $\Delta_{cf}$  - Kristallfeldaufspaltung,  $2\delta_{JT}$  - Jahn-Teller-Aufspaltungsenergie,  $U_H^*$  - Hund'sche Koppelungsenergie

Bereits seit den ersten Analysen magnetischer Strukturen für den Fall geringer Dotierung [Wol55], und seit wenigen Jahren gestützt durch Simulationsrechnungen an realistischen Modellen [Dag01], wird das Auftreten eines elektronisch inhomogenen Phasenzustands diskutiert. Darunter ist die räumlich getrennte Koexistenz zweier Phasen mit verschiedenen elektronischen / magnetischen Eigenschaften zu verstehen, ohne daß der Phasenverteilung ein chemischer Gradient zugrunde liegt. Dagotto et al. [Dag01] unterscheiden dabei zwischen zwei verschiedenen Mechanismen:

- 1) Die elektronische Phasenseparation mit Bereichen unterschiedlicher Elektronendichte, die wegen der Coulombenergie der geladenen Bereiche nur in Clustern von einigen nm Durchmesser realisiert werden kann, und
- 2) die Phasenseparation durch Unordnung in einem System mit Phasenübergang erster Ordnung zwischen den beiden beteiligten Phasen, wobei größere Cluster auftreten können.

Einige Experimente bilden die gemischte Phasenverteilung in Manganaten direkt ab, z.B. durch Rastertunnelmikroskopie [Fät99; Bec02] und Elektronenbeugung [Ueh99], oder weisen die Koexistenz metallischer und isolierender Bereiche indirekt nach (z.B. durch Kernspinresonanz [Sav00]). Die Bedeutung des Mischphasenzustands liegt in seinem Einfluß auf den Verlauf des Metall-Isolator-Übergangs bei der ferromagnetischen Ordnungstemperatur und auf den CMR-Effekt. Beide Eigenschaften können durch einen Perkulationsprozeß der metallischen Phase qualitativ erklärt werden (z.B. [May01]).

### 2.2.3 Ferromagnetische Eigenschaften von $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = Sr; Ca)

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ist in einem weiten Dotierungsbereich ( $0.1 < x < 0.5$ ) ferromagnetisch und erreicht die höchste bei den Lanthanmanganaten beobachtete Curie-Temperatur von 370 K. Abbildung 2.13 gibt ein an Polykristallen ermitteltes Phasendiagramm wieder. Im  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ist die durch den Ionenradius bedingte Bandbreite am größten. Das spiegelt sich auch im metallischen Verhalten der paramagnetischen Phase wider. Es gibt also keinen Metall-Isolator-Übergang bei  $T_C$  in dieser Verbindung. Ein entsprechendes magnetisches Phasendiagramm von  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (Abb.2.10) zeigt eine ähnliche Phasenabfolge mit wachsender Dotierung. Der Ferromagnetismus und die metallische Leitfähigkeit sind aber schwächer ausgeprägt, was sich auch in der geringeren Curie-Temperatur äußert.

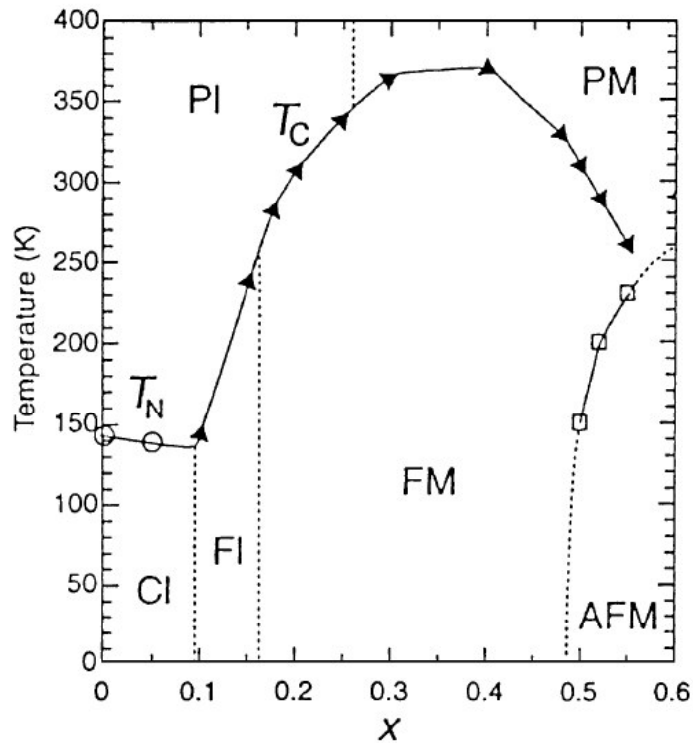


Abb.2.13: Magnetische und elektrische Phasen von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ([Dag01] nach [Uru95; Fuj98]); Abkürzungen bedeuten: F - Ferromagnet, AFM - Antiferromagnet, P - Paramagnet, C - gekantete magnetische Struktur,  $T_C$  - Curie-Temperatur,  $T_N$  - Néeltemperatur, M - Metall, I - Isolator

Die magnetokristalline Anisotropieenergie der nahezu kubischen 30% dotierten Manganate ist recht niedrig (z.B.  $2 \cdot 10^3 \text{ J m}^{-3}$  in der (110) - Ebene eines  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Einkristalls [Suz98]). Abbildung 2.14 zeigt ein Beispiel der Magnetisierungskurven ferromagnetischer  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  Einkristalle mit  $x = 0.4; 0.3; 0.2$  (nach [Gho03]). Das Koerzitivfeld hat in der Regel geringe Werte der Größenordnung  $\mu_0 H_c \sim 0.5 \text{ mT}$ . Die Sättigungsmagnetisierung beträgt maximal  $3.7 \mu_B / \text{Mn-Atom}$  bei 30% Dotierung, was einer Polarisation von  $\sim 0.7 \text{ T}$  entspricht. Diesen Wert erhält man unter der Annahme, daß nur das Spinmoment der freien Mn-Ionen vorliegt ( $4 \mu_B$  für  $\text{Mn}^{3+}$  und  $3 \mu_B$  für  $\text{Mn}^{4+}$ ) und ideal geordnet ist. Er wird in realen Proben nur selten erreicht. Die leichte Richtung der Magnetisierung befindet sich im spannungsfreien Zustand bei  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  in der pseudokubischen [110] - Richtung [Suz98]. Eine Messung an einem  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Einkristall ist bisher nicht bekannt.

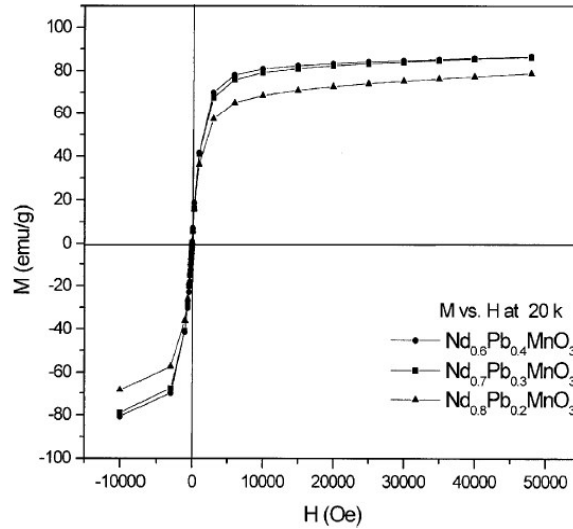


Abb.2.14: Magnetisierung über dem angelegten Feld von  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  Einkristallen ( $x = 0.4; 0.3; 0.2$ ) bei 20 K; Koerzitivfeldstärke  $\mu_0 H_C \approx 0.4$  mT [Gho03]

Dünne Schichten haben aufgrund ihres Dehnungszustands oft modifizierte magnetische Eigenschaften. Die Ursache liegt in der oben beschriebenen Sensitivität der magnetischen Austauschkopplung und der elektronischen Bandbreite gegenüber den Bindungslängen und -winkeln im  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder. Wie von Millis et al. [Mil98b] vorgeschlagen, ändert sich die ferromagnetische Curie-Temperatur bei Vorliegen einer biaxialen Deformation  $\varepsilon^*$  und einer Volumenkompression  $\varepsilon_B$  der Elementarzelle entsprechend

$$T_C = T_{C0} \left( 1 + \alpha \varepsilon_B - \frac{\Delta}{2} \varepsilon^* \right) \quad (2.5)$$

mit  $\varepsilon_B = -\frac{1}{3}(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ ,  $\varepsilon^* = \frac{1}{4}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 + \frac{1}{16}(2\varepsilon_z - \varepsilon_x - \varepsilon_y)^2$  [Mil98b] und den

Dehnungen  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  und  $\varepsilon_z$  in x-, y- und z-Richtung. Dabei ist z die Richtung der Schichtnormalen,  $\alpha$  und  $\Delta$  sind positive Konstanten. Eine rein biaxiale Verzerrung führt demnach immer zur Abnahme der Curie-Temperatur. Praktisch treten in verspannten dünnen Schichten meist beide Beiträge  $\varepsilon_B$  und  $\varepsilon^*$  auf, so daß in Ausnahmefällen bei Kompressionsspannung in der Schichtebene auch eine Zunahme der Ordnungstemperatur möglich ist.

Die magnetische Anisotropie dünner Schichten wird bei Dehnungen um 0.5% bis 1% von der spannungsinduzierten Anisotropie dominiert (siehe z.B. [Suz98; Nat99; Wu99]). Die gedehnte Gitterrichtung wird dabei zur magnetisch leichten Richtung. In  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{LaAlO}_3(100)$ -Schichten wurde infolge einer Schichtkompression mit begleitender Zunahme der Gitterkonstante der Schichtnormalen um 1.5% eine senkrechte Magnetisierungsrichtung eingestellt. Die resultierenden Domänenmuster sind durch magnetische Kraftmikroskopie gut nachweisbar [Wu99], im Gegensatz zur meistens vorliegenden Orientierung der Magnetisierung parallel zur Schicht. Die spannungsindu-

zierte Anisotropie sollte außerdem eine Zunahme des Koerzitivfelds der Schichten bewirken.

## 2.2.4 Spinpolarisierter elektrischer Transport

Der CMR ist einer der Magnetowiderstandseffekte, die durch das enge Zusammenspiel von magnetischer Ordnung der lokalisierten Momente und Elektronentransport zustande kommen. Im ferromagnetischen Zustand sind die an der Leitung beteiligten Elektronen in hohem Grad spinpolarisiert. Deshalb kann man auch in Tunnelstrukturen, wie z.B. bei zwei ferromagnetischen Schichten, die durch eine wenige nm dicke Isolatorschicht getrennt sind, einen hohen Magnetowiderstand erwarten. Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines spinpolarisierten Elektrons hängt von der Anzahl freier Zustände derselben Spinrichtung in der Zielelektrode ab, und damit von der dort vorliegenden Richtung der Magnetisierung. Der Tunnelmagnetowiderstand (*TMR*) kann nach Julliere [Jul75] in einfacher Näherung durch die Spinpolarisationen  $P_1$  und  $P_2$  der beiden Elektrodenmaterialien abgeschätzt werden:

$$\text{TMR} = \frac{(R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow})}{R_{\uparrow\downarrow}} = \frac{2P_1P_2}{(1 + P_1P_2)} \quad (2.6)$$

mit dem elektrischen Widerstand des Tunnelkontakts bei paralleler ( $R_{\uparrow\uparrow}$ ) bzw. antiparalleler ( $R_{\uparrow\downarrow}$ ) Ausrichtung der Magnetisierung in den beiden Elektrodenschichten.

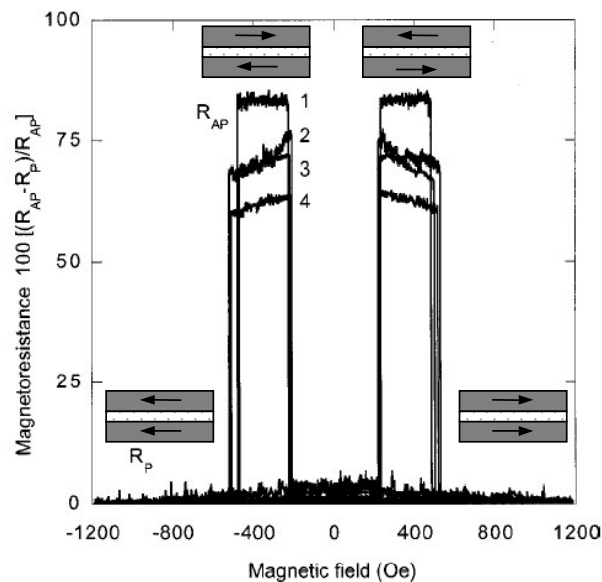


Abb.2.15: Tunnelmagnetowiderstand über dem angelegten Feld für einen epitaktischen  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{NdGaO}_3 / \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Tunnelkontakt [Jo00].  $R_{AP}$  und  $R_P$  geben den Widerstand in antiparalleler bzw. paralleler Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen der Elektroden an (entsprechend Gl. 2.6).

Bereits 1996 wurden epitaktische Tunnelkontakte aus  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  hergestellt [Sun96]. Nachfolgende Arbeiten demonstrierten einen extrem großen TMR von ca. 80% (Gl.2.6) für Sr- [Vir97] und Ca-dotierte Manganatelektroden (siehe Abb.2.15, [Jo00]) bei tiefen Temperaturen. Allerdings ist der TMR bei Temperaturen über 100 K stark temperaturabhängig und verschwindet oft deutlich unterhalb der Curie-Temperatur des jeweiligen Manganats. Als Ursache wird ein abweichendes magnetisches Verhalten der am Tunneleffekt beteiligten Grenzflächenregion des Manganats am Isolator angesehen. Dieses Verhalten könnte in einer herabgesetzten Curie-Temperatur oder sogar in einer antiferromagnetischen Ordnung der Mn-Momente bestehen. Die Abnahme des ferromagnetischen Doppelaustausches an Grenzflächen / Oberflächen ist naheliegend, da die verringerte Gittersymmetrie eine Tendenz zur Deformation der (evtl. unvollständigen)  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder und damit zur Ladungslokalisation oder sogar zur Ausbildung von Oberflächen-Ladungszonen bewirkt (z.B. [Cal98]). Die antiferromagnetischen Austauschbeiträge nehmen hingegen weniger stark ab. Einige Autoren (z.B. [Sun99]) sprechen von der Ausbildung einer magnetisch „toten Schicht“ an Grenzflächen, z.B. zwischen Schicht und Substrat.

Das spinpolarisierte Tunneln lässt sich auch in granularen Systemen aus magnetisch entkoppelten ferromagnetischen Körnern (z.B. [Hel76]) beobachten. Dabei führt die parallele Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren der Körner in einem angelegten Magnetfeld zur Abnahme des elektrischen Widerstands. Die ferromagnetischen Manganate zeigen diesen Effekt bereits in polykristallinen Proben (z.B. [Hwa96]). Die magnetische Entkopplung wird dabei durch die Korngrenzen zwischen unterschiedlich orientierten Körnern verursacht. Korngrenzen führen außerdem zu einer starken Zunahme des elektrischen Widerstands polykristalliner Proben, bis hin zu einer isolatorartigen Temperaturabhängigkeit des Widerstands. Sie werden deshalb auch als Tunnelbarrieren zwischen den Körnern angesehen. Eine detaillierte Beschreibung des Korngrenzentransports erfolgt in Kapitel 4. Diese Eigenschaft der Korngrenzen ferromagnetischer Manganate ist ungewöhnlich und kann wiederum mit der Störung des ferromagnetischen Zustands an Oberflächen in Zusammenhang gebracht werden.

## Kapitel 3

# Probenpräparation und experimentelle Methoden

Sämtliche innerhalb dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels gepulster Laserdeposition (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) in „off-axis“ Geometrie hergestellt. Diese spezielle Präparationsanordnung wurde ursprünglich für die Abscheidung von Hochtemperatursupraleitern entwickelt [Hol92] und erwies sich als vorteilhaft für das Wachstum glatter, defektarmer Dünnschichten. Sie wird in Kap.3.1 näher erläutert. In Kap.3.2 werden die eingesetzten Methoden zur Strukturcharakterisierung der dünnen Schichten beschrieben (Röntgendiffraktometrie, Rasterkraftmikroskopie (AFM), Elektronenmikroskopie). Abschnitt 3.3 gibt Informationen zur Messung der Schichtdicke. In Kap.3.4 wird ein Überblick über die durchgeführten magnetischen und elektrischen Messungen gegeben. Messungen in hohen Magnetfeldern bis 50 T sind in einem weiteren Kapitel (3.5) erläutert.

### 3.1 Gepulste Laserdeposition (PLD)

Die Proben wurden mit einem Excimer-Laser mit KrF - Gasfüllung (Lambda Physik LPX305i) hergestellt. Der Laser emittiert Lichtpulse der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm mit einer Pulsdauer  $\tau = 20 - 50$  ns, einer wählbaren Wiederholfrequenz  $f$  zwischen 1 und 50 Hz und einer integralen Pulsenergie im Bereich von 1.3 J.

Der gepulste Laserstrahl wird durch ein Fenster auf die Oberfläche eines Targets der zu ablatierenden Verbindung in einer Depositionskammer ( $p_{O_2} = 0.5$  mbar) fokussiert (siehe Abb.3.1) Das Targetmaterial verdampft lokal und scheidet sich auf dem beheizten Substrat ab. In dem hier verwandten experimentellen Aufbau wird der Laserstrahl durch eine Blende von 1 cm \* 2 cm, die sich im Strahlengang kurz vor der Fokussierlinse befindet, begrenzt und anschließend durch die Linse auf das zum Strahlengang verkippte Target abgebildet. Es entsteht ein scharfer Brennfleck von ca. 2 mm \* 3 mm. Zur optimalen Ausnutzung des Targets rotiert es um seine eigene Achse. Der gesamte Targetwechsler führt zusätzlich eine sogenannte „Wobbel“-Bewegung aus, d.h. der Targetwechsler bewegt sich auf einem Kreissegment um einen bestimmten Betrag, der durch die Targetgröße vorgegeben ist.

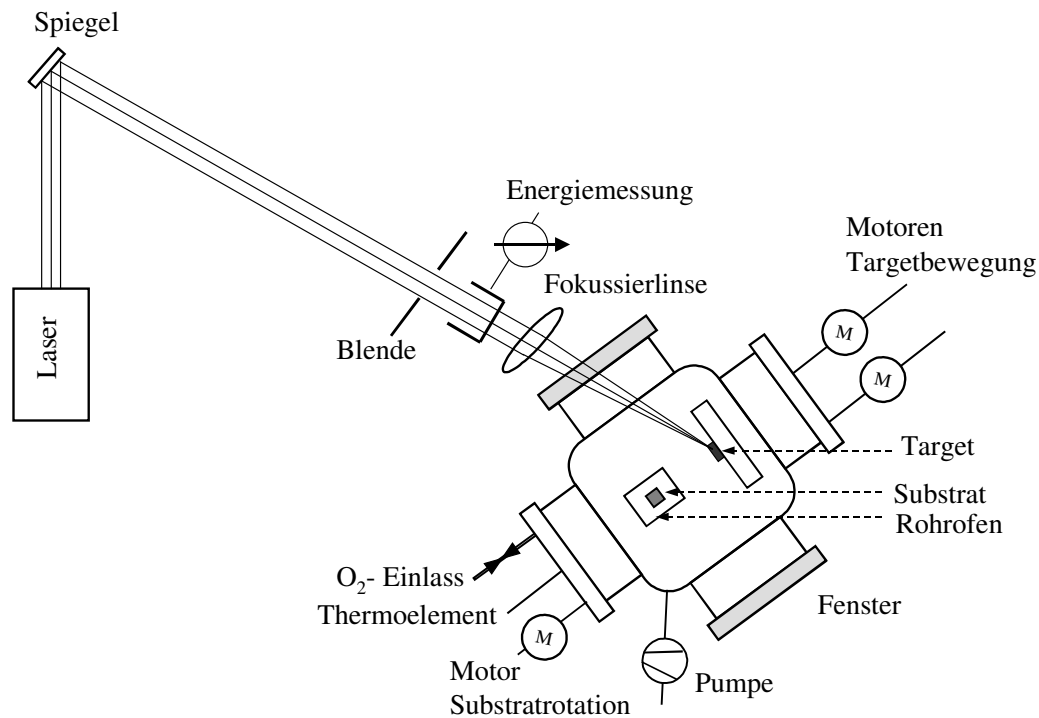


Abb.3.1: Aufbau der Laserkammer und schematischer Strahlengang

Das Laserlicht erhitzt die Oberfläche des Targets bis zu einer Tiefe von wenigen 10 nm, der typische Wert für oxidische Perowskittargets liegt bei ca. 50 nm [Ina87]. Die Oberflächentemperatur hängt von der pro Zeit und Fläche eingestrahltten mittleren Energie, der optischen Eindringtiefe des Targetmaterials bei  $\lambda = 248$  nm und dessen thermischer Leitfähigkeit ab. Die Verdampfungstemperatur des zu ablatierenden Materials wird bei der verwendeten Leistungsdichte des Laserstrahls weit überschritten. Durch die hohe kinetische Energie des ablatierten Materials und dessen weitere Wechselwirkung mit dem Laserstrahl entsteht vor dem Target ein Plasma. Dieses ist als „Plasmakeule“ sichtbar, da es u.a. Strahlung im sichtbaren Spektralbereich ausstrahlt. Die Plasmakeule besteht aus einem vorwärts gerichteten stöchiometrischen Kern und einer weniger gerichteten, unstöchiometrischen Hülle. Das Plasma setzt sich aus Ionen, Elektronen, neutralen Atomen und Molekülen zusammen. Dadurch ist auch die Ablation und stöchiometrische Deposition von hochschmelzenden Targetmaterialien oder von Targets aus Elementen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken möglich.

Bei der angewendeten „off-axis“ Deposition liegt das Substrat im Gegensatz zur herkömmlichen Depositionsgeometrie („on-axis“) *parallel* zum Materialstrom (siehe Abb.3.2). („Axis“ bezeichnet die Symmetrieachse der Laserkeule.)



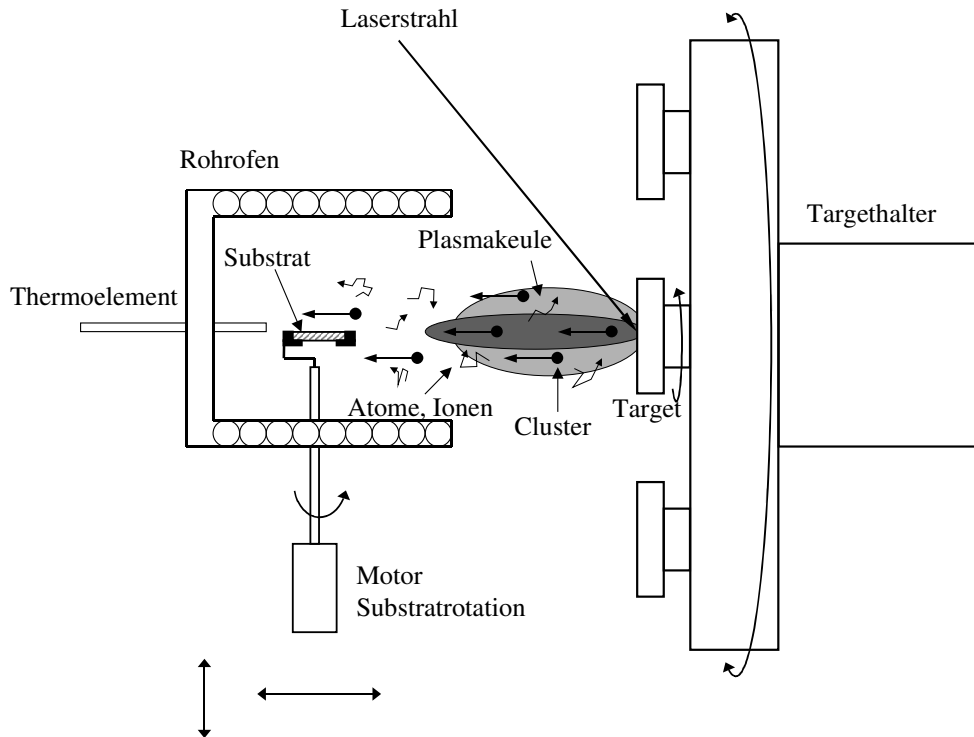


Abb.3.2: Anordnung bei der „off-axis“ Deposition (nach [Hol95])

Durch diese Präparationsgeometrie werden nur Teilchen auf dem Substrat deponiert, die Diffusions- oder Streuprozesse in der Gasphase, hier Sauerstoff, durchlaufen haben. Clusterartige Targetpartikel („laser droplets“) besitzen einen großen Impuls und werden folglich kaum gestreut. Somit passieren sie die Substratoberfläche, ohne sich darauf abzuscheiden. Dadurch reduziert sich die Rauigkeit der deponierten Schichten erheblich, was vor allem für Mehrschichtsysteme von Bedeutung ist [Hol92]. Die Stöchiometrie der Schichten sollte mit Röntgen- und / oder Rutherford Rückstreuungsmessungen (RBS) überprüft werden, da ein genauer Stöchiometrieübertrag vom Target zur Schicht nicht immer gewährleistet ist.

Das Substrat wird durch Strahlungsheizung in einem Rohröfen auf die Depositionstemperatur, die bei den einzelnen Probenreihen zwischen 600°C und 850°C lag, aufgeheizt und diese wird dann während des Abscheidungsprozesses konstant gehalten. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement, das durch die Ofenrückwand geführt und möglichst nahe am Substrat angebracht wird. Durch das Fehlen eines direkten thermischen Kontakts zwischen Thermoelement und Substrat wird aber nicht die tatsächliche Substrattemperatur gemessen. Diese weicht schätzungsweise um ca. 50°C von der am Thermoelement gemessenen ab. Durch die feste Präparationsanordnung im Strahlungsöfen sind die verwendeten Temperaturen jedoch sehr gut reproduzierbar. Zur Vermeidung eines Temperaturgradienten im Substrat rotiert es während der Abscheidung. Die Substratrotation ist auch zur Unterdrückung eines Schichtdickengradienten zwingend notwendig, da der Abstand Substratoberfläche - Target aufgrund der Präparationsgeometrie nicht konstant ist.

Das Substrat wird vor der Abscheidung ca. 20 min bei der Abscheidetemperatur  $T_S$  und dem Depositionsdruck  $p_{O_2}$  von 0.4 mbar (LSMO / YSZ(100)), 0.5 mbar

(LSMO / STO(100), LCMO / NGO(110)) oder 0.8 mbar (Multilagen (LSMO / STO)<sub>n</sub> / STO(100)) Sauerstoff gehalten. Diese Sauerstoffdruckwerte  $p_{O_2}$  wurden durch verschiedene Versuche als optimal für die Materialien  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  bzw.  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  bestimmt. Die Oberfläche des verwendeten Targets wird vor der eigentlichen Ablation der Schicht durch einige 100 Laserpulse „freigeschossen“, d.h. gereinigt. Dabei wird die Ofenöffnung durch eine Blende verschlossen. Die Schichtdicke wurde über die Pulsanzahl annähernd vorgegeben, wobei die Laserstrahlenergie  $E$  und die Pulsfrequenz  $f$  (zwischen 2 Hz und 5 Hz) innerhalb der Probenreihen konstant gehalten wurden. Die Energiemessung erfolgt vor der Abscheidung im Strahlengang zwischen Blende und Fokussierlinse. Nach der Abscheidung wurde die Depositionskammer mit 1 bar Sauerstoff geflutet (400 mbar bei LSMO / YSZ(100)) und anschließend mit etwa 8 K/ min (abgeschaltete Substratheizung) auf Raumtemperatur abgekühlt. Dadurch wurde eine in-situ Temperung der Proben zur Vermeidung eines Sauerstoffdefizits im Perowskit durchgeführt.

Es wurden für die Präparation der Schichten kommerziell hergestellte Sintertargets mit einem Durchmesser von 20 mm, einer Höhe von 5 bis 10 mm und einer Mindestdichte von 80% des Einkristallwerts der Firma HiTec (Karlsruhe) verwendet. Ein Targetwechsler ermöglicht die Verwendung von bis zu 5 unterschiedlichen Targets, wodurch eine in-situ Präparation von Multilagen realisiert werden kann.

## 3.2 Methoden zur Strukturcharakterisierung

Zum Verständnis der gemessenen elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Schichten ist eine strukturelle Charakterisierung der Proben notwendig, da einige strukturelle Merkmale starken Einfluß auf das Verhalten haben (siehe Kap.2). Beispiele dafür sind die Reduzierung der ferromagnetischen Curie-Temperatur in gedehnten Schichten, die Abnahme der Magnetisierung in kolumnar gewachsenen Schichten und der Magnetowiderstand an Korngrenzen.

Zur Prüfung des Stöchiometrieübertrags von Target auf die abgeschiedene Schicht wurden unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen Schichten auf MgO(100) Substraten präpariert und Rutherford Rückstreuungsmessungen (RBS) am *FZ Rossendorf* durch H. Grötzschel durchgeführt. Das MgO-Substrat wurde gewählt, weil nur der richtige Anteil der Elemente bestimmt werden kann, wenn diese nicht gleichzeitig noch im Substrat vorkommen. Bei  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  und bei  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  wurde eine gute Übereinstimmung der Zusammensetzungen von Schicht und Target gefunden. Messungen an einer Lanthanmanganatschicht mit Bleisubstitution ergab im Gegensatz dazu, daß praktisch kein Bleiübertrag bei Ablation vom Target stattfindet und sich eine Manganatverbindung mit Leerstellen auf dem La-Platz bildet.

### 3.2.1 Röntgenbeugung

Alle Schichten wurden nach der Präparation mit Röntgenmessungen hinsichtlich Phasenreinheit und Textur (in der Richtung der Schichtnormalen) überprüft. Außerdem wurde aus der Änderung der out-of-plane Gitterkonstante epitaktischer Schichten auf ihren Dehnungszustand, d.h. Zug- oder Druckspannung in der Schichtebene, geschlossen. Die Proben wurden mit Knetmasse so auf einen Plastikprobenträger präpariert, daß die Oberfläche parallel und auf gleicher Höhe wie die obere Kante des Probenträgers war. Die verwendeten Probenträger und die Knetmasse liefern im Diffraktogramm nur einen diffusen Beitrag zum Untergrund.

Für die Messungen wurde ein PHILIPS PW 1050 Pulverdiffraktometer und ein SIEMENS D5000 Röntgendiffraktometer genutzt. Beide Geräte sind mit Co-Röhren ausgestattet. Die Wellenlänge der Co- $K_{\alpha}$  Strahlung beträgt 1.78896 Å ( $K_{\alpha 1}$ ) und 1.79285 Å ( $K_{\alpha 2}$ ). Die Diffraktometer arbeiten nach dem Fokussierprinzip von Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$  Geometrie), d.h. die ebene Probe befindet sich in der Mitte des Meßkreises. Die reflektierten Röntgenstrahlen werden während der Messung durch ein Zählrohr aufgenommen, das sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie die Probe bewegt. Die Röntgenstrahlen werden entsprechend der Bragg Bedingung

$$2 * d * \sin\theta = n * \lambda \quad (3.1)$$

an den Netzebenen mit dem Abstand  $d$  unter einem Winkel  $\theta$  reflektiert ( $n$  - ganze Zahl,  $d$  - Netzebenenabstand,  $\lambda$  - Wellenlänge der genutzten Röntgenstrahlung). Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in einem Winkelbereich  $2\theta$  zwischen  $20^\circ$  und  $95^\circ$  durchgeführt. Die Schrittweite der Messungen lag bei  $0.05^\circ$  und die Meßzeit pro Schritt bei 3 s bzw. 5 s. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm PC-APD der Firma PHILIPS.

Auch die Sintertargets wurden vor ihrer ersten Verwendung und nach längerer Lagerung in der Argon-Box mittels Röntgendiffraktometrie auf Phasenreinheit bzw. Zersetzungsprozesse überprüft. Dazu wurde vom Target Material abgetragen und als Pulverprobe auf einen planparallelen Plastikprobenträger mit doppelseitigem Klebeband präpariert. Die Pulverproben wurden analog zu den Schichtproben gemessen.

Um Aussagen über die Textur in der Schichtebene treffen zu können, wurden außerdem Messungen mit einem Philips XPERT Vierkreis-Diffraktometer (Cu  $K_{\alpha}$  Strahlung,  $\lambda = 1.5406$  Å) unter streifendem Einfall durchgeführt. Es wurde der Einfallswinkel bei  $\omega = 4^\circ$  während der Messung festgehalten, während der Detektor den gewünschten Meßbereich von  $2\theta$  überstreicht. Es wird somit nur der oberflächennahe Bereich untersucht. Aus dieser Messung erhält man eine Information über die Qualität der Epitaxie. Um weitere Informationen über die in-plane Orientierung der texturierten Proben zu erhalten, wurden fallspezifisch texturgoniometrische Aufnahmen (Polfiguren) durchgeführt (Abb.3.3). Dabei wird die räumliche Verteilung einer bestimmten kristallographischen Richtung in der Probe gemessen und durch Abbildung in Form einer stereographischen Projektion in einer Ebene dargestellt. Abbildung 3.3 zeigt, daß

die [100] - Richtung des als pseudokubisch betrachteten LSMO in der Schichtnormalen (und sonst nirgends innerhalb eines Winkelbereichs von  $70^\circ$  zur Schichtnormalen) liegt. Die Flächendiagonalen [110] der pseudokubischen Elementarzelle befinden sich mit einer  $45^\circ$  Neigung (etwa) parallel zu den Substratkanten. (Die Kanten sind nicht genau entlang der [100] - Richtung geschnitten worden.) Auch die Raumdiagonalen [111] zeigen, daß nur eine einzige Lage der Elementarzelle der Schicht vorliegt, die der epitaktischen Beziehung „Würfel-auf-Würfel“ („cube-on-cube“) zwischen der Schicht und dem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat entspricht.

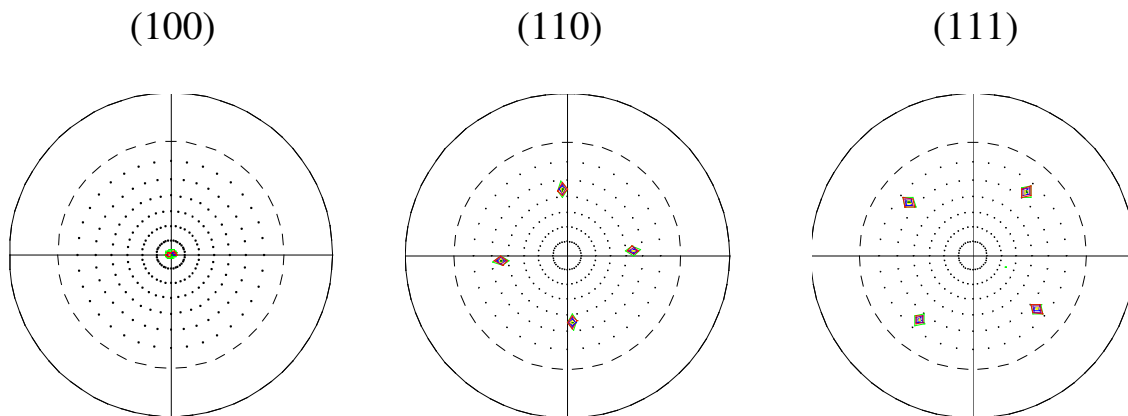


Abb.3.3: Polfiguren der (100) -, (110) - und (111) - Reflexe einer epitaktischen LSMO / STO(100) Schicht. Die Kanten der rechteckigen Schichtfläche sind entlang der Koordinatenachsen orientiert. Der äußere gestrichelte Kreis gibt das Meßlimit  $\psi = 70^\circ$  an.

### 3.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Charakterisierung der Schichtoberfläche hinsichtlich Rauigkeit, Korngröße und Kornform wurden die Oberflächen einiger Schichten mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) der Firma Topometrix abgebildet und die Rasterbilder mit der Gerätesoftware TopoMetrix SPMLab ausgewertet. Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten AFM.

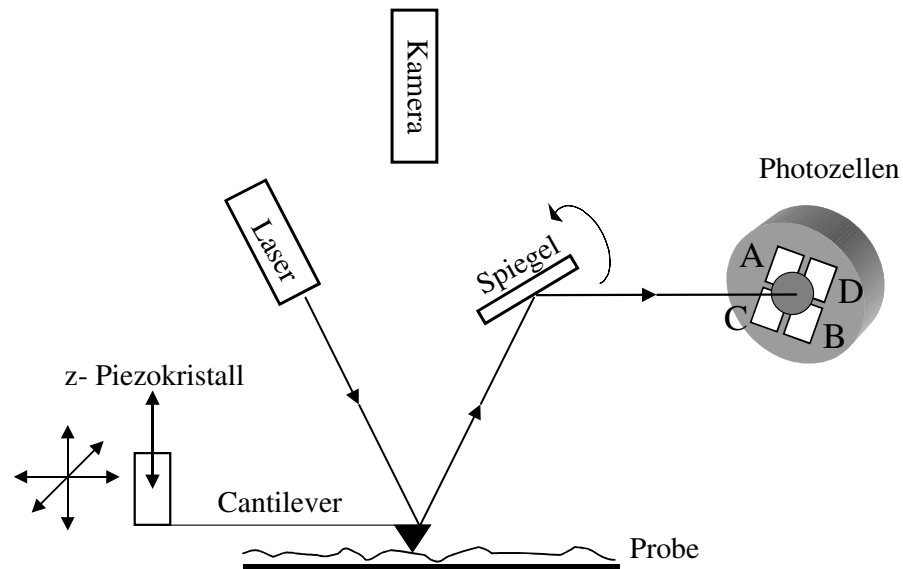


Abb.3.4: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Zur Darstellung der Oberfläche wird diese zeilenweise mit einer Nadelspitze, die an einem Federarm (Cantilever) sitzt, abgerastert. Dabei kommt es entsprechend der Oberflächentopographie zur Auslenkung der Nadel in z - Richtung. Diese Auslenkung wird optisch gemessen, indem ein Laserstrahl auf die Rückseite der Nadel justiert, und der reflektierte Strahl über einen Spiegel auf das Meßfeld geführt wird. Dieses besteht aus 4 Photodetektoren (A, B, C, D), die je ein Viertel des Meßbereiches ausfüllen. Bei einer vertikalen Auslenkung der Nadel verschiebt sich der reflektierte Lichtpunkt. Es wird die Differenz der Lichtintensitäten auf jeweils gegenüberliegenden Quadranten (A-B, C-D) gemessen. Die Auflösung in z - Richtung (Tiefe) liegt im  $\text{\AA}$  - Bereich und hängt u.a. von der Qualität der eingesetzten Spitze ab. Im Prinzip können Stufen in der Höhe einer Elementarzelle ( $\sim 4 \text{\AA}$ ) nachgewiesen werden.

### 3.2.3 Elektronenmikroskopie

Im Gegensatz zur Röntgenbeugung, die über ein großes Probenvolumen mittelt, ist es mit der Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich, die Mikrostruktur lokal und bis hin zu atomarer Auflösung sichtbar zu machen. Dies ist vor allem für die Untersuchung von Gitterdefekten und Wachstumsmoden der Schichten von Bedeutung, sowie für die Abbildung von inneren Grenzflächen in Multilagen. Die Charakterisierung ausgewählter Proben mit HRTEM (High Resolution TEM) wurde in einer Zusammenarbeit im Rahmen des SFB 422 von K. Vogel und M. Lehmann aus der Gruppe von H. Lichte (*Institut für Angewandte Physik, TU Dresden*) durchgeführt. Dazu wurde das Transmissionselektronenmikroskop Philips CM200-FEG ( $U_A = 200 \text{ kV}$ ) mit Feldemissionsquelle eingesetzt.

Die Proben wurden als Querschnittsproben (siehe Abb.3.6) präpariert. Dabei werden zwei Teilstücke der selben Probe von der Substratseite her zunächst mechanisch von Hand bis zu einer bestimmten Dicke (abhängig vom Innendurchmesser des Trägerröhrchen (siehe Abb.3.6)) abgeschliffen und anschließend mit einem Klebemittel Schicht auf Schicht zusammengefügt und in einem Trägerröhrchen mit einem Einbettungsmittel eingeklebt. Aus diesem Präparat können entsprechend der Größe des eingeklebten Probenpakets anschließend mehrere Proben geschnitten werden, die nochmals mechanisch abgedünnt werden.

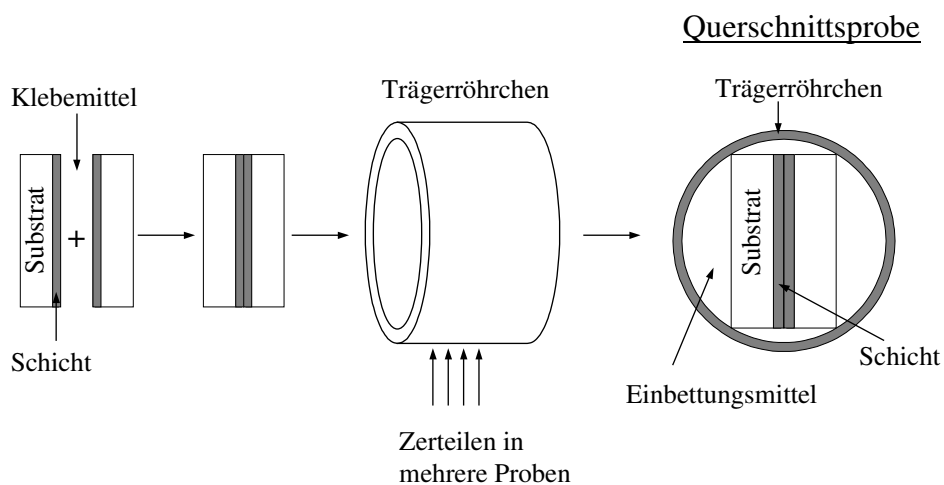


Abb.3.6: Schematische Darstellung der Präparation einer Querschnittsprobe für die TEM-Untersuchung

Anschließend wird an der Kontaktstelle der zwei Schichten mit Ionendünnung weiter gearbeitet. Bei der Ionendünnung wird das Material kegelförmig abgetragen, wobei in der Mitte ein Loch entsteht. An den Rändern dieses Loches sollten dünne Bereiche unter 100 nm Dicke vorliegen, die für die Durchstrahlung, d.h. für die TEM-Untersuchung, geeignet sind.

### 3.3. Schichtdickenbestimmung

Die Proben der Originalgröße von 10 mm \* 10 mm wurden so geteilt, daß ein Streifen von 4 mm \* 10 mm und zwei Stücken von 6 mm \* 5 mm entstanden. Ein 6 mm \* 5 mm großes Probenstück wurde partiell mit Lack abgedeckt und mit der Ätzlösung **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 Teil) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 Teile) + H<sub>2</sub>O (100 Teile)** chemisch geätzt. Diese Lösung ätzt die verwendeten oxidischen Substrate nicht. Dadurch wird eine Stufe mit der Höhe der Schichtdicke erzeugt, die anschließend mechanisch mit einem Dektak-Profilometer an drei verschiedenen Stellen ausgemessen wurde. Der Meßwert wurde als Mittelwert aus mehreren Messungen bestimmt. Diese Methode der Dickenbestimmung funktioniert bei Schichtdicken von  $d \geq 10\text{nm}$  zuverlässig. Für dünnere Schichten wurde die Depositionsrate (Schichtdicke pro Pulsanzahl) anhand dickerer, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen abgeschiedener Schichten kalibriert und die Schichtdicke entsprechend der Pulsanzahl berechnet.

Da es mit der oben genannten Ätzlösung nicht möglich war, SrTiO<sub>3</sub> zu ätzen, wurden für die Multilagen andere Verfahren verwendet. Aus den Überstruktureflexen in den  $\theta$ -2 $\theta$  Röntgendiffraktogrammen läßt sich die Multilagenperiode, d.h. die Summe der Dicken der periodisch wiederholten Einzelschichten, ermitteln (siehe Kap.4.1.1). Das Verhältnis der Depositionsraten der beiden Komponenten erhält man, wenn man mehrere Multilagenproben mit variiertem Dicke einer der Komponenten betrachtet. Die daraus bestimmten Einzelschichtdicken wurden später mit den beobachteten Dicken in HRTEM-Aufnahmen (siehe Kap.6.1.2) verglichen.

### 4.4 Elektrische und magnetische Messungen

Zur elektrischen Charakterisierung der Schichten wurde standardmäßig an allen Proben der spezifische elektrische Widerstand  $\rho(T)$  temperaturabhängig sowie an den meisten Proben der Magnetowiderstand in Magnetfeldern bis 7 T gemessen. Dazu wurde ein Refrigerator-Kryostat und ein Kryostat mit supraleitendem Magneten genutzt. Die elektrischen Kontakte wurden mit Silberfarbe in herkömmlicher Vierpunkt-Geometrie auf den 10 mm langen und 4 mm breiten Probenstücken angebracht. Die  $\rho(T)$  - Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K. Der Magnetowiderstand  $MR = [R(H) - R(0)] / R(0)$  (entsprechend Gl. 2.3) wurde in einem Feldbereich  $\mu_0 H$  von - 5 T bis 5 T bei 20 K (und ggf. bei anderen Temperaturen) bestimmt.

Die Magnetisierung der Dünnschichtproben wurde in einem SQUID - (superconducting quantum interference device) Magnetometer der Firma Quantum Design gemessen. Die Messung der temperaturabhängigen Magnetisierung  $M(T)$  erfolgte zwecks Vergleichbarkeit der Proben stets bei  $\mu_0 H = 300\text{ mT}$ , und die Magnetisierungskurve  $M(H)$  wurde bei 20 K aufgenommen. Die ferromagnetische Curie-Temperatur wurde sowohl aus dem Maximum des Anstiegs  $|dM/dT|$  der  $M(T)$  - Kurve als auch aus einer Extrapolati-

on von  $M^2(T)$  auf  $M^2 = 0$  bestimmt. Bei der Verwendung von diamagnetischen Substraten ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ), läßt sich die spontane Magnetisierung der Schicht durch Extrapolation des linearen  $M(H)$  - Verlaufs in größeren Feldern ( $\geq 1$  T) zu  $\mu_0 H = 0$  ermitteln. Ist der Substratbeitrag zur Magnetisierung unbekannt, kann er an einem Probenstück nach Entfernen der Schicht (z.B. durch Ätzen) durch eine zweite Magnetisierungsmessung bestimmt werden. Infolge wechselnder Substratchargen war es nicht möglich, eine für alle Substrate eines Materials gültige Magnetisierungskurve zu verwenden.

An ausgewählten Proben wurden innerhalb einer Kooperation mit dem *Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg* ellipsometrische Messungen durch R. Rauer durchgeführt (siehe Kap.5.1.3). Derartige Messungen gestatten die temperaturabhängige Bestimmung der komplexen Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega)$  der Schicht bei der Frequenz  $\omega$  des einfallenden Laserlichts, wobei ein gewisser Spektralbereich  $\omega$  (0.5 eV bis 5 eV) erfaßt wurde. Aus dem Verlauf von  $\varepsilon(\omega)$  für  $\omega \rightarrow 0$  erhält man den Ladungsträgerbeitrag. Es wurden der metallische und der isolierende Volumenanteil in den dünnen Schichten abgeschätzt, wodurch ein auftretender gemischter Phasenzustand nachweisbar wurde (siehe Kap.5.1.3).

### 3.5 Messungen in hohen Magnetfeldern

Die innerhalb dieser Arbeit diskutierten Messungen der Magnetleitfähigkeit und der Relaxation des Widerstandes zweier ausgewählter Proben in Magnetfeldern bis zu 50 T (siehe Kap.4.2.2) wurden von N. Kozlova (*IFW Dresden*) durchgeführt. Dafür wurden die Meßeinrichtungen des Dresdner Hochfeld-Labors am IFW genutzt, wo zur Zeit Felder bis zu 60 T mit einer Spule erzeugt werden können [Kru01].

Für die Messungen wurden Feldpulse mit positiver Richtung und anschließendem „Überschwingen“ in den negativen Feldbereich gewählt. Das Feld steigt innerhalb von  $\sim 10$  ms sinusförmig zum Maximalwert an. Abb.3.7 zeigt eine schematische Darstellung des Messplatzes, der in Meßsystem und Stromversorgungssystem unterteilt ist [Koz03a].



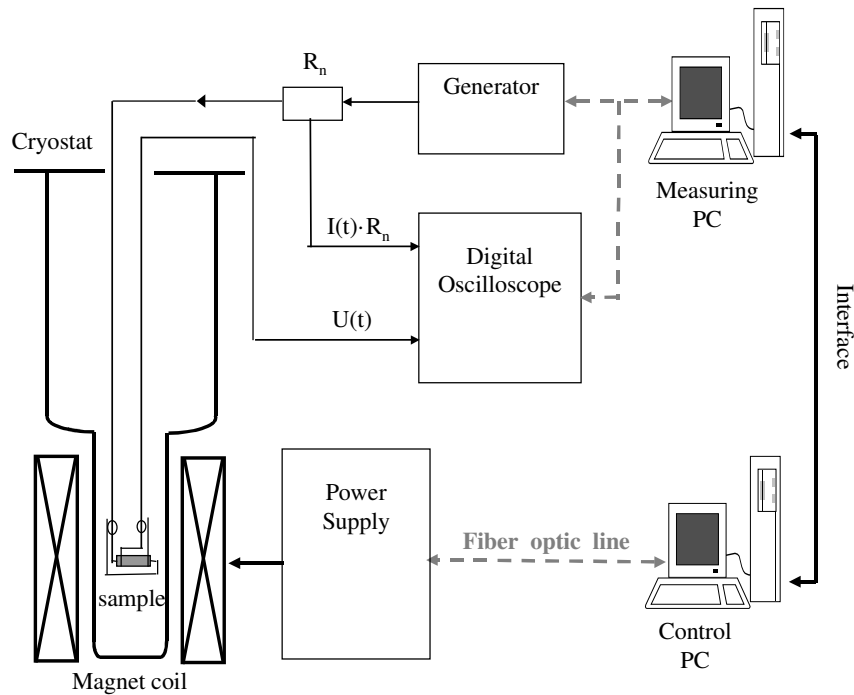


Abb.3.7: Schema des Systems zur Messung des Magnetowiderstandes in gepulsten Feldern [Koz03a]

Zur Messung wird die Probe wie üblich in Vierpunkt- Geometrie mit Silberfarbe kontaktiert, wobei Induktionsschleifen in den Zuleitungsdrähten möglichst weitgehend vermieden werden müssen. Die Messung erfolgt in einem Helium-Kryostaten, der stabile Temperaturen im Bereich  $1.8 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  liefert. Die Probe wurde so orientiert, daß der Strom  $I$  in der Schichtebene parallel zum angelegten Feld fließt. In gepulsten Magnetfeldern sind Aufheizeffekte durch Wirbelströme in der leitfähigen Probe möglich. Bei den hier durchgeführten Messungen mit Probenwiderständen von einigen  $\text{k}\Omega$  läßt sich jedoch abschätzen, daß die Aufheizung vernachlässigbar sein sollte [Koz03a]. Es wurden keine Temperaturdriften in den Messkurven beobachtet.

Der zeitabhängige Widerstand  $R(t)$  der Probe wird aus den mit einem Oszilloskop gemessenen Werten des Stroms  $I(t)$  und der Spannung  $U(t)$  berechnet. Durch eine zusätzliche Messung bei Nullspannung wird die induzierte („pick-up“) Spannung  $U_{\text{ind}}(t)$  bestimmt, die aufgrund des veränderlichen magnetischen Flusses während des Pulses im Messkreis auftritt. Der Widerstand  $R(t)$  ergibt sich aus:

$$R(t) = \frac{U(t) - U_{\text{ind}}(t)}{I(t)} \quad (3.2)$$

Zusätzlich wurden Messungen mit unterschiedlicher Polung der angelegten Generatorspannung durchgeführt. Die Änderungsrate des Magnetfelds  $dH/dt$  mit der Zeit wurde durch eine Induktionsspule gemessen und das Magnetfeld  $H(t)$  unter Nutzung eines Integrators ermittelt. Aus den erhaltenen Werten  $H(t)$ ,  $U(t)$  und  $I(t)$  ergibt sich die Feldabhängigkeit  $R(H)$  und der nach dem Feldpuls relaxierende Widerstand  $R(t)$ . Die Messungen sind bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen  $4.2 \text{ K}$  und  $305 \text{ K}$  bis zu einem angelegten Magnetfeld von  $47 \text{ T}$  durchgeführt worden.

## Kapitel 4

# Polykristalline texturierte $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf $\text{Y:ZrO}_2(100)$

Polykristalline ferromagnetische Manganate zeigen einen steilen Abfall des Widerstands in moderaten Magnetfeldern ( $\mu_0 H \sim 100$  mT), in denen die Magnetisierung der Körner ausgerichtet wird. Dieser Magnetowiderstandseffekt, den man bei Einkristallen nicht beobachtet, wird durch Korngrenzen verursacht. Untersuchungen des Korngrenzen-Magnetowiderstandes wurden bereits an dünnen Schichten auf Einkristallsubstraten [Ste97; Eve98], an polykristallinen Schichten [Gup96; Gu98; Vla98] und keramischen Proben [Sch95; Hwa96] durchgeführt. Der höchste Korngrenzen-Magnetowiderstand wurde dabei in Proben mit statistisch orientierten Körnern gefunden, während gut texturierte Proben kleinere Werte zeigen [Gu98; Vla98; Wal99].

In dieser Arbeit wurde der Einfluß einer schrittweise zunehmenden Textur auf den Korngrenzen-Magnetowiderstand untersucht, nachdem die Einstellung verschiedener Texturen des LSMO / YSZ(100) in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur zur Herstellung einer entsprechenden Probenreihe genutzt wurde.

Tab.4.1: Meßwerteübersicht der Probenreihe LSMO / YSZ(100):  $T_S$  - Substrattemperatur während der Deposition;  $f$  - abgeschätzter Volumenanteil der (100) -, (110) - und (111) - orientierten Körner;  $T_C$  - Curie-Temperatur; Restwiderstandsverhältnis  $RWV = \rho(300 \text{ K}) / \rho(20 \text{ K})$ ;  $LFMR$  - Niederfeld-Magnetowiderstand bei 20 K. Die Probenreihenfolge entspricht einem abnehmenden Widerstand von A bis G.

Probe	$T_S$ [°C]	$f$ [%]			in-plane Textur	$T_C$ [K]	$\rho(20K)$ [Ωcm]	$RWV$	$LFMR$ [%]
		(100)	(110)	(111)					
A	600				nein	350	0.7	0.55	33.6
B	680				nein	360	0.08	1.00	34.0
C	710				nein		0.02	1.40	30.9
D	850	12	79	9	ja	365	$4.2 \cdot 10^{-3}$	3.30	16.2
E	820	25	44	31	ja		$3.3 \cdot 10^{-3}$	3.47	13.8
F	750	81	10	9	ja	362	$8 \cdot 10^{-4}$	10.00	2.5
G	800	85	12	3	ja	356	$3 \cdot 10^{-4}$	11.00	0.2

Die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO)-Schichten wurden auf YSZ(100)-Substraten mittels PLD aufgewachsen. Es zeigte sich in Vorversuchen, daß die sich einstellende Textur der Schichten von der Substrattemperatur abhängt, diese wurde daraufhin zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$  variiert. Die anderen Depositionsparameter ( $E = 350 \text{ mJ}$ ,  $f = 5 \text{ Hz}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.4 \text{ mbar}$ ) wurden innerhalb der Probenserie konstant gehalten. Nach der Abscheidung wurden die Proben in Sauerstoff-atmosphäre von  $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ mbar}$  innerhalb von ca. 1 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Alle Schichten haben eine Dicke von etwa 76 nm.

## 4.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung

### 4.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Zwischen der pseudokubischen Gitterkonstante des LSMO ( $a = 3.876 \text{ \AA}$  [Mar96]) und der kubischen des YSZ ( $a = 5.126 \text{ \AA}$ ) besteht eine Gitterfehlpassung von ca. 7%, wenn man die Diagonale der LSMO-Elementarzelle mit der Gitterkonstanten des YSZ vergleicht. Daher wachsen die Schichten polykristallin und in der Regel mit verschiedenen Kornorientierungen auf dem Substrat auf. Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf die sich einstellende Textur der abgeschiedenen polykristallinen Filme wurden mittels Röntgenbeugung  $\theta$ - $2\theta$  Messungen in Bragg-Brentano Geometrie, Messungen unter streifendem Einfall ( $\omega = 4^\circ$ ) und Polfigur-Messungen ( $\psi = 0^\circ - 70^\circ$ ) durchgeführt (vgl. Kap.3.2.1). In Abb.4.1 sind die Röntgenmessungen von 3 repräsentativen Proben (B, G, D) (vgl. Tab.4.1) gezeigt. Es treten nur die (h00) - Reflexe des Substrates sowie die (h00) -, (hh0) - und (hhh) - Reflexe der Schicht auf. Das Intensitätsverhältnis der einzelnen Schichtreflexe ändert sich allerdings signifikant mit der Substrattemperatur. Beispielsweise ist der (200) - Reflex der Schicht bei  $800^\circ\text{C}$  stärker ausgeprägt als bei höheren oder niedrigeren Substrattemperaturen. Aus den  $\theta$ - $2\theta$  Messungen wurde der Volumenanteil der einzelnen Orientierungen abgeschätzt. Dazu wurden die Reflexflächen ermittelt und mit den Intensitäten eines nach Literaturangaben kalkulierten polykristallinen Datensatzes normiert. Ein wesentlicher Fehler der Reflexflächen durch Verkipfung der Probe konnte durch wiederholte Messungen ausgeschlossen werden. Es zeigt sich, daß bei Schichten, die bei niedrigen Temperaturen ( $T_S \leq 710^\circ\text{C}$ ) abgeschieden wurden, hauptsächlich (110) - und (111) - orientierte Körner auftreten (siehe Tab.4.1). Das wurde von Gillman und Dahmen [Gil98] auch bei Ca dotierten Manganatschichten beobachtet. Mit steigender Substrattemperatur  $750^\circ\text{C} \leq T_S \leq 800^\circ\text{C}$  ändert sich die Vorzugsorientierung auf (100) (siehe auch [Gil98], für  $T_S = 780^\circ\text{C}$ ). Bei einer weiteren Steigerung der Abscheidetemperatur  $T_S$  auf  $820^\circ\text{C}$  bis  $850^\circ\text{C}$  wechselt die Hauptorientierung wieder zu (110).

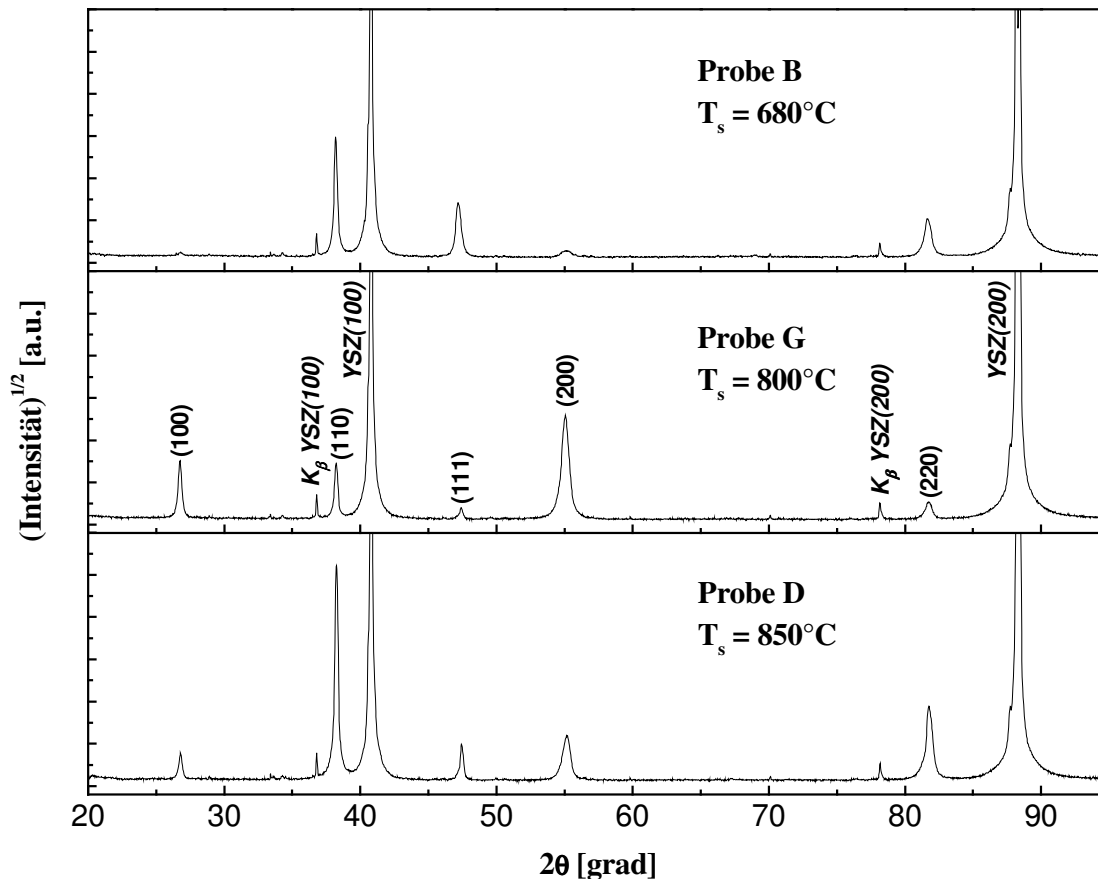
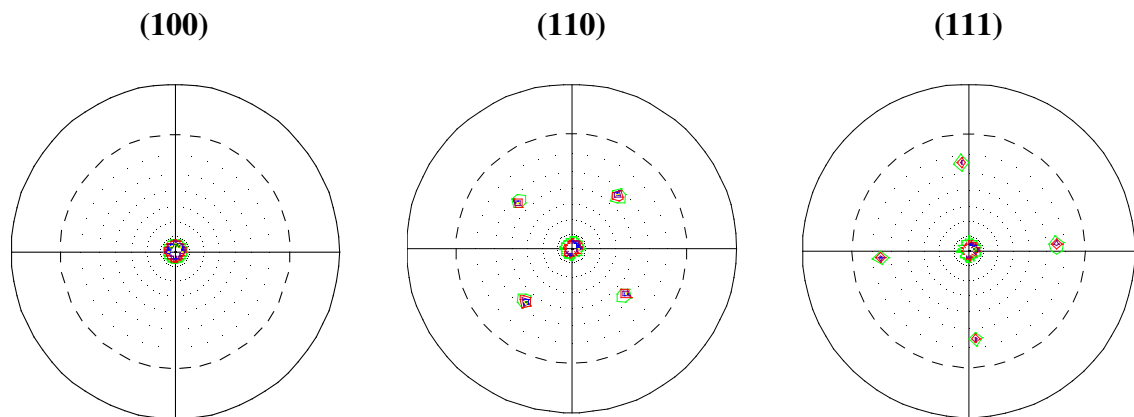


Abb.4.1: Röntgendiffraktogramme der Proben B, G und D; Auf der Ordinatenachse ist die Wurzel der Intensität aufgetragen.

Zur Untersuchung der in-plane Textur wurden Polfigurmessungen durchgeführt. Es traten für Schichten, die bei einer Substrattemperatur  $T_S \geq 750^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, verschiedene in-plane Texturen auf. Abbildung 4.2 zeigt stellvertretend die Polfigurmessungen der Proben G und D. In Probe G ( $T_S = 800^\circ\text{C}$ ) ist die Mehrzahl der Körner (100) - orientiert und zeigt in der Schichtebene die Ausrichtung  $\text{LSMO}[001] \parallel \text{YSZ}[110]$  (entsprechend der geringsten Gitterfehlpassung von 7%). In Probe D ( $T_S = 850^\circ\text{C}$ ) ist der Hauptteil der Körner (110) - orientiert und zeigt zwei verschiedene in-plane Orientierungen:  $\text{LSMO}[001] \parallel \text{YSZ}[110]$  oder  $\text{LSMO}[001] \parallel \text{YSZ}[100]$ . Die beiden Kornorientierungen sind um  $45^\circ$  zueinander verdreht, vergleichbar mit einer von Gu et al. [Gu98] beschriebenen Schicht mit semikohärenten  $45^\circ$  Korngrenzen.

**Probe G:  $T_S = 800^\circ\text{C}$**



**Probe D:  $T_S = 850^\circ\text{C}$**

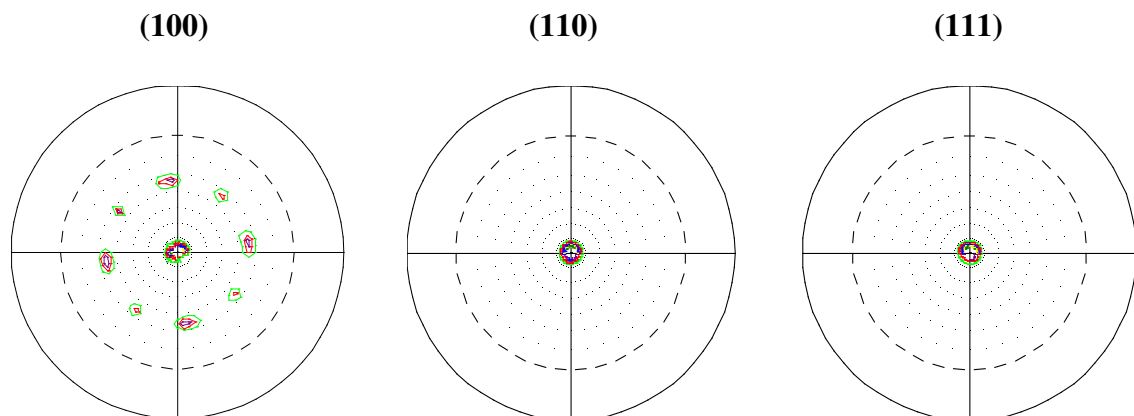


Abb.4.2: Polfiguren der (100) -, (110) - und (111) - Reflexe von LSMO (Proben G und D) auf YSZ(100)-Substrat. Der gestrichelte Kreis markiert die Meßgrenze  $\psi = 70^\circ$ . Die horizontale und die vertikale Achse entsprechen annähernd der (100) - und der (010) - Richtung des Substrats.

### 4.1.2 Charakterisierung der Oberfläche mit AFM

Zur Darstellung der Kornstruktur wurden die Schichtflächen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) abgebildet. In Abbildung 4.3.a ist ein Ausschnitt der Oberfläche von Probe B, die keine in-plane Textur besitzt, zu sehen. Es treten annähernd runde Körner mit einem Durchmesser von  $\sim 100$  nm auf. Die RMS-Rauhigkeit beträgt ca. 2 nm. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.3.b Probe D zu sehen, die eine in-plane Textur besitzt (siehe Kap.4.1.1.). Dort werden nadelförmige Körner gefunden, die in der Schichtebene um  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  oder  $135^\circ$  rotiert sind. Entsprechend der in-plane Textur dieser Probe liegen bei den meisten Körnern eine [100] - und eine [110] - Richtung in der Schichtebene. Diese sind erwartungsgemäß durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten gekennzeichnet, deshalb bildet sich die längliche Kornform aus. Die RMS-Rauhigkeit ist mit  $\sim 10$  nm wesentlich höher als in Probe B. Es ist deutlich der Einfluß der Textur auf die Kornform zu sehen.

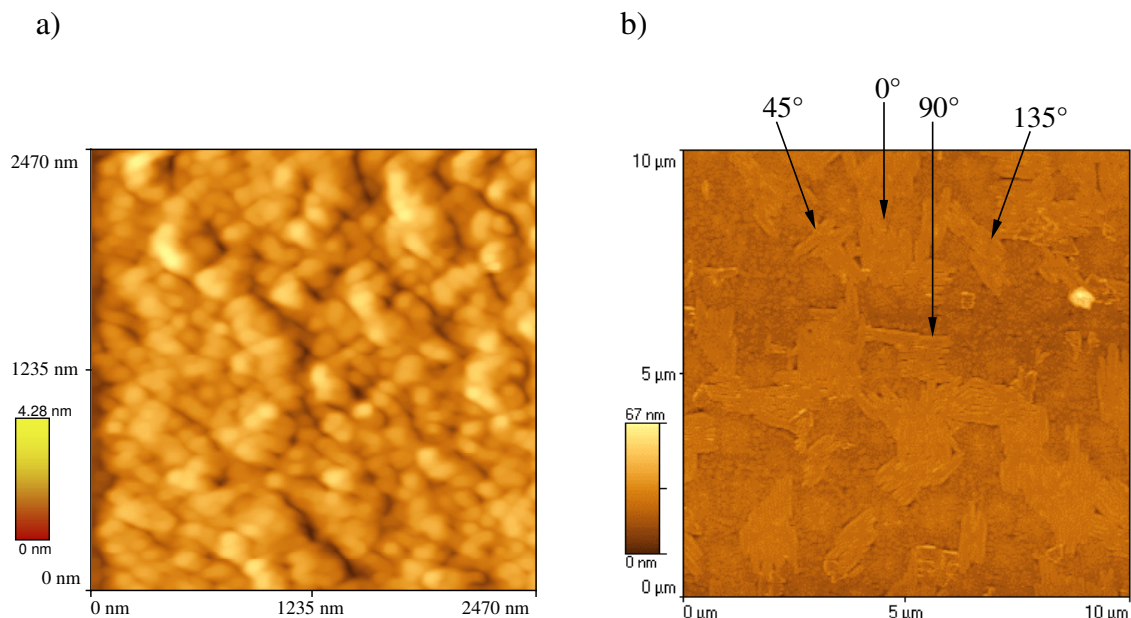


Abb.4.3: AFM-Bilder von a) Probe B ( $T_S = 680^\circ\text{C}$ ) und b) Probe D ( $T_S = 850^\circ\text{C}$ ). (Man beachte die unterschiedlichen z - Skalen und Größen der Probenausschnitte.)

## 4.2 Magnetische und elektrische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten und die Magnetotransporteigenschaften der polykristallinen LSMO-Schichten auf YSZ(100) bei tiefen Temperaturen wurden in einem SQUID - Magnetometer und in einem Kryostaten mit supraleitendem Magneten gemessen (siehe Kap.3.4).

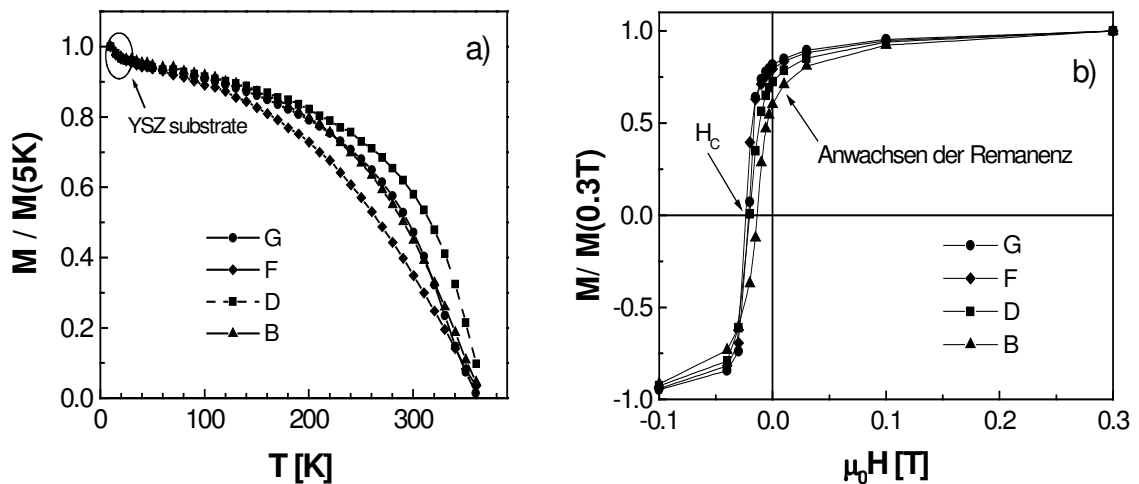


Abb.4.4: Magnetisierung der LSMO- Schichten a) temperaturabhängig bei  $\mu_0 H = 0.3$  T und b) feldabhängig bei 20K

Alle LSMO-Schichten (siehe Abb.4.4.a) zeigen eine Curie-Temperatur um 360 K (siehe Tab.4.1), dies entspricht relativ gut dem  $T_C$ -Wert von LSMO-Massivproben. Die Remanenz  $M_r$  und das Koerzitivfeld  $H_C$  bei  $T = 20$  K wachsen mit Zunahme des Texturgrades von Probe A zu Probe G (Abb.4.4.b). Bei der Remanenz kann das als Folge der Texturierung verstanden werden. Für die Zunahme des Koerzitivfeldes ist die Ursache unklar. Ein Einfluß der starken mechanischen Verspannung bei epitaktischem Kornwachstum im Sinn einer spannungsinduzierten Anisotropie könnte hier maßgeblich sein.

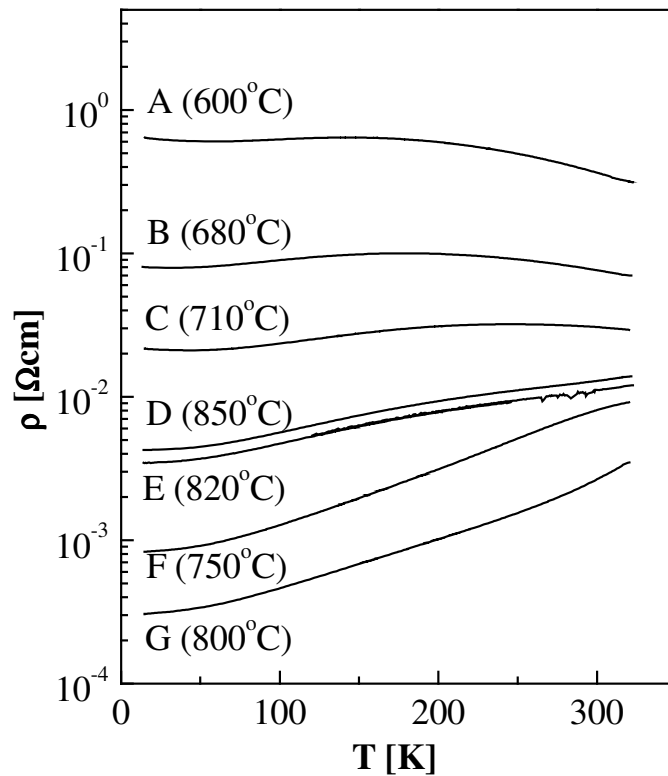


Abb. 4.5: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der LSMO-Schichten auf YSZ(100). Die Temperaturangaben sind die Substrattemperaturen während der Abscheidung.

Die gut texturierten Schichten (D - G) sind metallisch ( $d\rho/dT > 0$ ) unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$ , während die kaum texturierten Proben (A-C) einen Übergang zu metallischem Verhalten bei der Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{MI}$  erst weit unterhalb von  $T_C$  ( $T_{MI} \ll T_C$ ) zeigen (Abb.4.5). Ferner steigt bei diesen Proben der Widerstand bei  $T \rightarrow 0$  leicht an. Das Restwiderstandsverhältnis ( $RWV = \rho(300 \text{ K}) / \rho(20 \text{ K})$ ) der untersuchten Schichten liegt zwischen 0.5 (Probe A) und 11 (Probe G), d.h. das  $RWV$  steigt mit dem Grad der Textur der Schichten stark an (siehe Tab.4.1). Dabei ist die in-plane Textur wichtiger für ein großes  $RWV$  als die out-of-plane Textur.

Abbildung 4.6 zeigt den Magnetowiderstand ausgewählter Proben über dem angelegten Feld. Zur Untersuchung des quantitativen Verhaltens des Magnetowiderstands ( $MR$ ) wurde der Niederfeld-Anteil ( $LFMR$ ) und der Hochfeld-Anteil ( $HFMR$ ) des Magnetowiderstandes abgeschätzt. Dazu wurde der Hochfeldteil der  $R(H)$  Kurve durch eine Gerade angenähert und zu  $H = 0$  extrapoliert. Man erhält den Widerstandswert  $R_{ex}$ . Beide Anteile lassen sich dann wie folgt berechnen:

$$LFMR = [R(H_C) - R_{ex}] / R_r \quad (4.1)$$

$$HFMR = [R_{ex} - R(5 \text{ T})] / R_r \quad (4.2)$$

Dabei ist  $R_r$  der Wert des „remanenten“ Widerstands, der bei  $H = 0$  nach Anlegen des maximalen Feldes gemessen wurde. Es werden zwei Peaks im Magnetowiderstand



(Abb.4.6.b) nahe den beiden Koerzitivfeldern der korrespondierenden Magnetisierungskurve (Abb.4.6.c) gemessen. Beide Anteile des Magnetowiderstandes (*LFMR* und *HFMR*) werden systematisch kleiner, wenn der Texturgrad der Proben zunimmt.

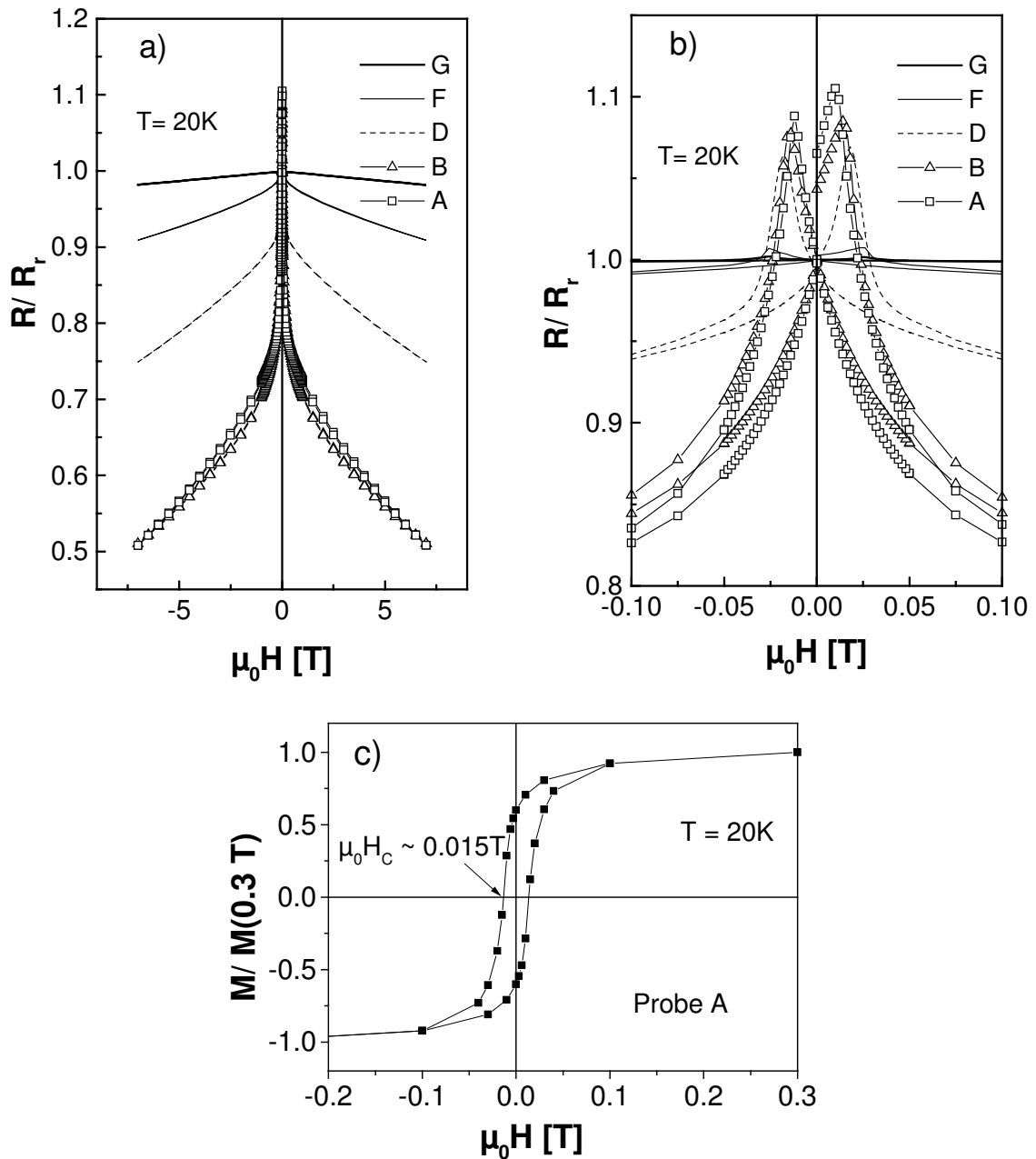


Abb.4.6: Magnetowiderstandskurven bei  $T = 20\text{K}$  a) in Feldern bis 7 T und b) in kleinen Feldern bis 0.1 T normiert auf den remanenten Widerstand  $R_r$ , c) feldabhängige Magnetisierung  $M$  normiert auf  $M(0.3\text{T})$  bei 20 K der Probe A (ohne Textur)

Wie in Abb.4.7.a dargestellt, sinken die beiden Magnetowiderstandsanteile *LFMR* und *HFMR* dementsprechend mit steigendem RWV. Der *LFMR* ist mit ca. 33% in den Proben ohne Textur der Schichtebene (A - C) maximal. Dieser Wert des *LFMR* scheint für polykristalline LSMO-Proben mit zufällig orientierten Körnern ein oberes Limit zu sein, da in einer Vielzahl von publizierten Arbeiten praktisch keine höheren Werte berichtet werden. In Abb.4.7.b ist eine klare Korrelation der beiden Magnetowiderstandsanteile zu

sehen. Das läßt den Schluß zu, daß die Textur der Schichten sowohl den *LFMR* als auch den *HFMR* bestimmt und beide einen gemeinsamen mikroskopischen Ursprung haben.

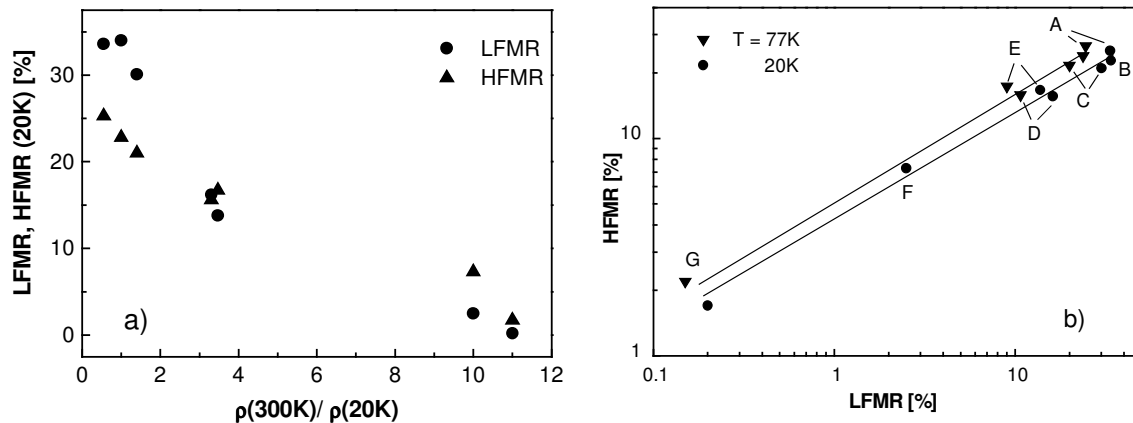


Abb.4.7: a) Niederfeld-Magnetowiderstand (*LFMR*) und Hochfeld-Magnetowiderstand (*HFMR*) der polykristallinen LSMO-Schichten über dem Restwiderstandsverhältnis  $RWV = \rho(300\text{ K}) / \rho(20\text{ K})$ ; b) Korrelation von *LFMR* und *HFMR*, die Linien entsprechen einem quadratischen Zusammenhang.

Eine mögliche qualitative Erklärung dafür ist, daß Großwinkelkorngrenzen zu struktureller Unordnung im Bereich der Korngrenzen führen. Dies sollte auch magnetische Unordnung in diesem Bereich nach sich ziehen. Das Gleichgewicht von konkurrierenden Doppelaustausch- und Superaustausch-Wechselwirkungen in Lanthanmanganaten reagiert sehr empfindlich auf die lokale Struktur [Coe99], wobei Störungen der Gitterstruktur typischerweise den ferromagnetischen Doppelaustausch stärker unterdrücken. Infolge der magnetischen Unordnung erhöht sich der Widerstand der Korngrenzen, der maßgeblich das Restwiderstandsverhältnis der polykristallinen Proben bestimmt. Der *HFMR* sollte daher die Verringerung der magnetischen Unordnung innerhalb der Korngrenze in höheren angelegten Magnetfeldern widerspiegeln. Der Niederfeld-Magnetowiderstand *LFMR* wird durch den elektrischen Transport spinpolarisierter Elektronen zwischen Körnern mit unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung hervorgerufen, wobei der dominierende Transportmechanismus noch unklar ist und nachfolgend diskutiert wird.

#### 4.2.1 Modelle des Korngrenzentransportes

Zum Transportmechanismus der Elektronen durch die Korngrenze werden in der Literatur verschiedene Modelle, die auf experimentellen Ergebnissen beruhen, vorgeschlagen. Evetts et al. [Eve98] entwickelten ein Modell, das den Magnetowiderstand in einer mesoskopischen (etliche nm weiten) Korngrenzenregion, die durch eine reduzierte ferromagnetische Ordnung charakterisiert ist, mikromagnetisch beschreibt. Der Transportmechanismus beruht dabei auf thermisch aktiviertem „hopping“ der Elektronen

zwischen den Mn-Plätzen in der Korngrenze. Dieses Modell hat den Vorzug, einen analytischen Zusammenhang zwischen dem Niederfeld- und dem Hochfeld-Magnetowiderstand zu enthalten. Für den Hochfeld-Magnetowiderstand wird der Ausdruck  $\frac{1}{R(0)} \frac{dR}{dH} \approx -2\gamma\chi_{KG}M_0$  ( $R(0)$  - Widerstand im Nullfeld,  $\gamma$  - konstanter Faktor;

$M_0$  - spontane Magnetisierung der Korngrenze, geteilt durch den Magnetisierungswert bei kollinearen Spins) abgeleitet. Diese Formel beschreibt einen linearen Magnetowiderstand in hohen Magnetfeldern, wenn die Korngrenzensuszeptibilität  $\chi_{KG}$  unabhängig vom Feld ist.

Alternativ wurde von Hwang et al. [Hwa96] ein Tunnelprozeß vorgeschlagen, und von verschiedenen Autoren [Zie99; Kle99] wurde anschließend ein indirekter Tunnelmechanismus über ein oder mehrere Mn-Ionen in der Korngrenze favorisiert. Lee et al. [Lee99] stellen ein einfaches Modell für einen Zwei-Schritt-Tunnelprozeß der Elektronen über Mn-Zustände in der Korngrenze auf. Das Modell gibt ein oberes Limit für den negativen Niederfeld-Magnetowiderstand von 33% (ein Drittel) an, das mit den höchsten *LFMR*-Werten der hier vorgestellten Proben und vielen Literaturdaten gut übereinstimmt. Es wird im Gegensatz zum Modell von Evetts eine lineare *Magnetoleitfähigkeit* in hohen Feldern ( $H > H_s$ , dem Sättigungsfeld der Magnetisierung innerhalb des Korns) vorhergesagt und in dem Modell durch

$$\frac{[G(H) - G(0)]}{G(0)} = \frac{1}{3}M^2 + 2\chi_{KG}HM \quad (4.3)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit  $G = R^{-1}$  beschrieben.  $M$  ist die Magnetisierung innerhalb des Korns normalisiert zum Wert bei kollinearer Spinorientierung und  $\chi_{KG}$  die analog normalisierte Suszeptibilität des Korngrenzenbereichs. Die Magnetoleitfähigkeit  $G$  zeigt eine lineare Abhängigkeit, falls  $\chi_{KG} = \text{konst.}$ , d.h. nicht vom Magnetfeld abhängig ist.

Da aber das Korngrenzenverhalten von vielen verschiedenen Faktoren, wie mechanischen Spannungen in der Korngrenze, unterschiedlichem Korngrenzenkontakt (Kontaktflächen der Körner), Stöchiometrie (Sauerstofffehlstellen) der Verbindung innerhalb der Korngrenze usw. abhängig ist, muß die Anwendbarkeit der obengenannten Modelle fallspezifisch geprüft werden.

In diesem Zusammenhang kann man fragen, welcher Art der magnetische Ordnungszustand der Spins in der Korngrenze ist. (Das Modell von Evetts ging von einer ferromagnetischen Ordnung, mit reduzierter Übergangstemperatur oder gekanteten Spins, aus.) Calderón et al. [Cal99b] berechneten (unter einigen stark vereinfachenden Annahmen) hingegen eine gekantete antiferromagnetische Struktur der Oberfläche der ferromagnetischen Manganate. Dieser liegt eine modifizierte Oberflächenladungsdichte aufgrund der reduzierten Symmetrie und möglicher Unvollständigkeit der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder an der Oberfläche zugrunde. Andere Autoren schlagen eine spinglasartige Korngrenzenregion vor [Zie98; Zie99]. Es ist allerdings möglich oder sogar anzuneh-

men, daß der Korngrenzenmagnetismus der Manganate ähnlich komplex und vielfältig ist, wie der Volumenmagnetismus.

#### **4.2.2 Magnetoleitfähigkeit in hohen gepulsten Magnetfeldern und Relaxation des Widerstands**

Zur weiteren Klärung der offenen Fragen bezüglich des Transportmechanismus der Elektronen in der Korngrenze und des Ordnungszustandes der Spins in der Korngrenze (siehe letztes Kap.) wurden Messungen des Magnetowiderstandes und der Relaxation des Widerstandes in hohen gepulsten Magnetfeldern ( $\mu_0 H \leq 47$  T) durchgeführt. Es wurden Meßeinrichtungen des Dresdner Hochfeld-Labors genutzt, in dem gepulste Magnetfelder bis 60 T erzeugt werden können [Kru01; Eck01]. Referenzmessungen zur Widerstandsrelaxation wurden in einem SQUID - Magnetometer durchgeführt. Details zur Meßapparatur und -durchführung sind in Kap.3.5 und [Koz03a; Koz03b] nachzulesen.

In Abb.4.8.a ist die für die nichttexturierte Probe B gemessene Leitfähigkeit  $G = R^{-1}$  als Funktion des Magnetfeldes (bei abnehmendem Magnetfeld) für verschiedene Temperaturen zwischen 4.2 K und 305 K aufgetragen.  $G$  ist normalisiert zum Wert im Nullfeld  $G(0)$ . Es ist deutlich erkennbar, daß bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 100$  K) die Meßkurven ein lineares Verhalten zeigen. Der konstante Anstieg der normalisierten Leitfähigkeit  $G(H)/G(0)$  ist bei 4.2 K maximal und sinkt mit steigender Temperatur. Bei Messungen ab  $T = 200$  K beginnt eine leicht positive Krümmung der  $G(H)$  - Kurve, die zu höheren Meßtemperaturen (bis 305 K) zunimmt. Nahe der Curie-Temperatur  $T_C$  sollte der dominierende Widerstand der Korngrenze verloren gehen, da der CMR der Körner zu dem beobachteten Magnetowiderstand beiträgt. Dieser folgt etwa einer Brillouin-Funktion, wie von Mandal et al. [Man02] für eine epitaktische LSMO-Schicht gezeigt wurde. Wir haben uns daher in der Interpretation der Daten auf den Bereich  $T \ll T_C$  beschränkt. Ferner zeigt  $G(H)$  (siehe inset der Abb.4.8.a) eine ausgeprägte Hysterese bei 4.2 K, was darauf hindeutet, daß nicht alle Spins der schnellen Änderung des Magnetfeldes folgen können.

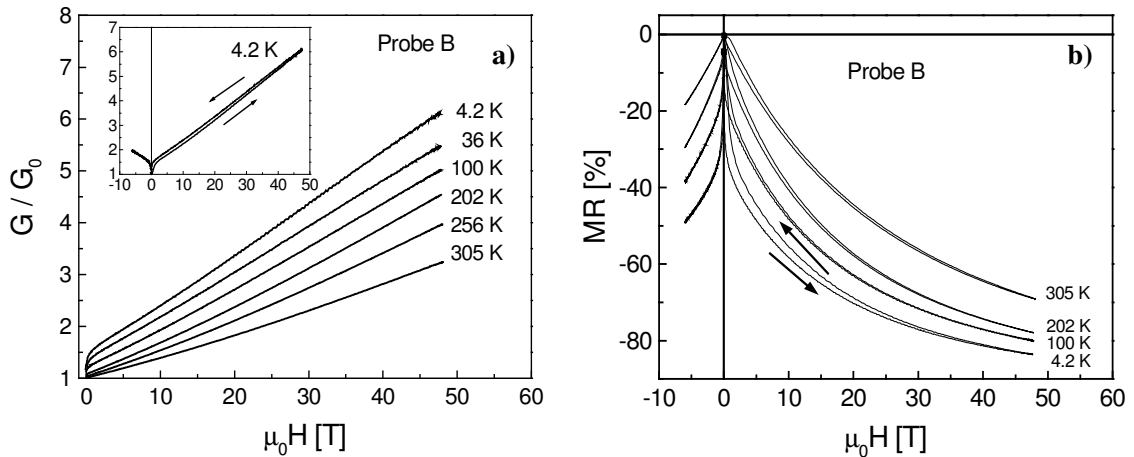


Abb.4.8: a) Elektrische Leitfähigkeit  $G$  (normalisiert zum Nullfeld - Wert  $G(0)$ ) in Abhängigkeit vom Magnetfeld (nur abnehmendes Feld); inset: Hysteresekurve bei  $T = 4.2$  K; b) Feldabhängigkeit des zu a) korrespondierenden Magnetowiderstandes  $MR = [R(H) - R(0)] / R(0)$ , die Pfeile geben die Messrichtung an.

In Abb.4.8.b sind zum Vergleich die selben Widerstandswerte wie in Abb.4.8.a als  $MR(H)$  - Funktion aufgetragen. Der Niederfeld-Magnetowiderstand ist als steiler Abfall des MR in kleinen Feldern ( $\mu_0 H < 1$  T) sichtbar. Die  $MR$  - Kurven weichen in hohen Feldern deutlich von einem linearen Verhalten ab. Die lineare Magnetoleitfähigkeit steht in Übereinstimmung mit dem von Lee et al. [Lee99] entwickelten indirekten Tunnelmodell (vgl. Kap.4.2.1), wobei die nichttexturierte LSMO-Schicht offenbar eine konstante Korngrenzensuszeptibilität  $\chi_{KG}$  selbst in hohen Magnetfeldern besitzt.

Setzt man die Gültigkeit des indirekten Tunnelmodells voraus, so erhält man einen quantitativen Zusammenhang zwischen Widerstand und Suszeptibilität der Korngrenzregion. Man kann die Korngrenzensuszeptibilität  $\chi_{KG}$  aus den  $G(H)$  - Kurven mit Gl. (4.3) ableiten, wobei  $M = M_S / M_{||}$  (mit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und dem Wert  $M_{||} = 591 \text{ emu/cm}^3$  für eine kollineare Spinorientierung) ist. In Abb.4.9 ist die Temperaturabhängigkeit der ermittelten Korngrenzensuszeptibilität  $\chi_{KG}$  und des normalisierten Anstiegs der Leitfähigkeit dargestellt. (Letztere wurde wegen des Gültigkeitsbereiches des Modells von Lee et al. [Lee99] nur unter 100 K ermittelt.) Beide Werte steigen leicht mit sinkender Temperatur. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen für polykristalline LSMO und  $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Proben. [Lee99]

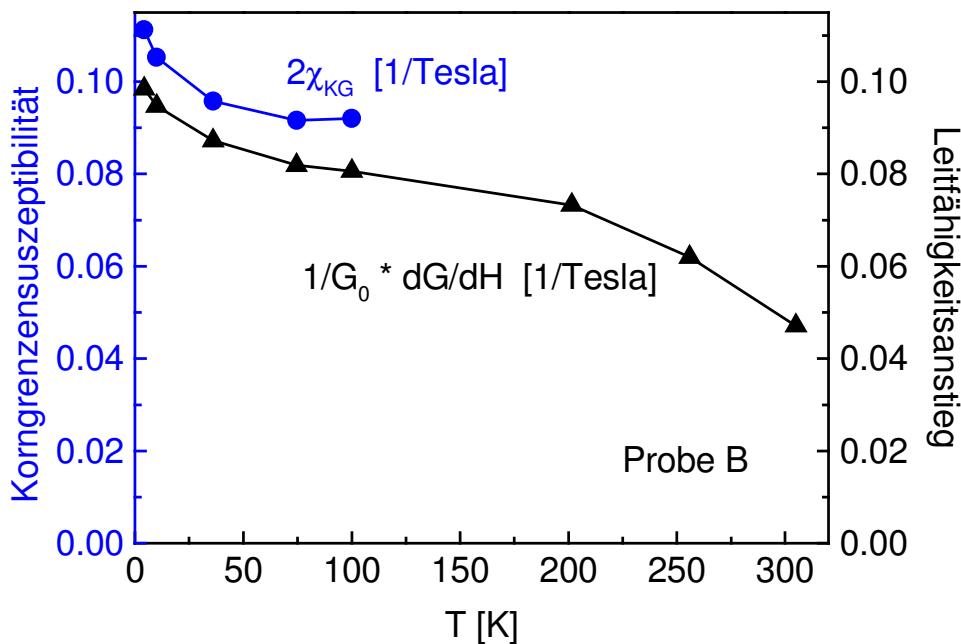


Abb.4.9: Temperaturabhängigkeit des normalisierten Leitfähigkeitsanstiegs  $1/G_0 \cdot dG/dH$  (Dreiecke) und der mit Gleichung (4.3.) berechneten Korngrenzensuszeptibilität  $\chi_{KG}$  (Kreise)

Aus  $\chi_{KG}(T)$  erhält man Informationen über die Art der magnetischen Ordnung in der Korngrenze. Da  $\chi_{KG}$  sich nicht proportional zu  $1/T$  verhält, kann man einfachen Paramagnetismus der (Mehrheit der) Spins in der Korngrenze ausschließen [Lee99; Hua01]. Eine ferromagnetische Ordnung in der Korngrenze kann schon deshalb ausgeschlossen werden, weil keine Sättigung der Magnetleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen in hohen Feldern vorliegt. (Dabei ist zu beachten, daß in unserem Experiment ein Netzwerk von Korngrenzen vorliegt, deren Eigenschaften einer Verteilung unterliegen, da verschiedene Korngrenzenwinkel auftreten. Es ist möglich, daß darin auch ferromagnetisch-metallische Korngrenzen auftreten. Diese spielen dann jedoch für den beobachteten Korngrenzenwiderstand und Korngrenzenmagnetowiderstand keine wesentliche Rolle.) Die Temperatur- und Feldabhängigkeit von  $\chi_{KG}$  deutet eher auf eine magnetische Ordnung mit starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen hin. Ein Antiferromagnet sollte bei tiefen Temperaturen eine konstante Suszeptibilität zeigen. Ob die Ordnung der Spins gekantet antiferromagnetisch ist, wie von Calderon et al. [Cal99b] berechnet, läßt sich allerdings aufgrund dieser Daten nicht beantworten.

Der zeitabhängige Widerstand  $R(t)$  wurde zur Beobachtung der Relaxation der magnetischen Ordnung in den Korngrenzen aufgenommen. Abb.4.10.a zeigt einen Magnetfeldpuls (von 7 T) und die dabei gemessene Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Nach dem Feldpuls ist der Widerstand  $R$  bis zu 3% kleiner als der Ausgangswert  $R_0$  und relaxiert langsam zu diesem Wert zurück. Die  $R(t)$  Messung (Abb.4.10.b) zeigt, daß die Relaxation für  $t \geq 10$  ms nach dem Feldpuls ungefähr einem logarithmischen Gesetz:

$$R(t) = R(t_1) \left[ 1 + S \ln \left( 1 + (t - t_1) / t_0 \right) \right] \quad (4.4)$$

folgt. Die Zeitkonstante  $t_0$  hängt dabei von der Probe und den Bedingungen der Messung an sich ab.  $S$  wird als „resistive“ Viskosität bezeichnet, was auf die resistive Messung der magnetischen Viskosität in den Korngrenzen hinweist. Der erste verwendete Meßpunkt ist  $R(t_1)$  zur Zeit  $t_1$ .

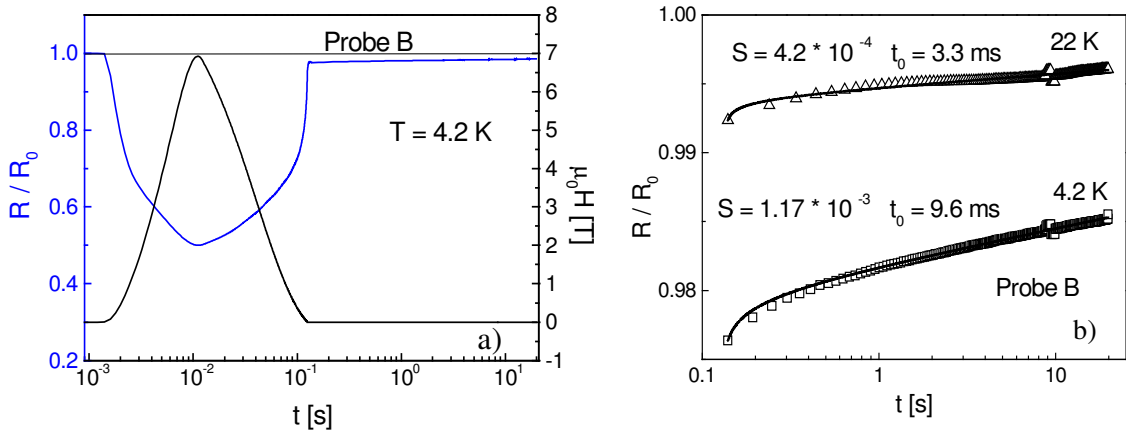


Abb.4.10: a) Zeitabhängigkeit des Magnetfeldes und des Widerstandes von Probe B in einem Relaxationsexperiment bei 4.2 K.  $R_0$  ist der Widerstandswert vor dem Feldpuls (Linie). b) Relaxation des Widerstandes  $R$  aufgenommen ab 10 ms nach dem Feldpuls bei 4.2 K und 22 K; Linien entsprechen dem Fit nach Gleichung (4.4)

Da durch den Niederfeld-Effekt der Widerstand sehr empfindlich auf kleine Änderungen des Feldes nahe  $H = 0$  reagiert, wurden die Daten aus der Pulsfeldmessung (Abb.4.10.b) mit Daten aus Messungen im SQUID - Magnetometer (mit Remanenzfeld unter  $10^{-4}$  T, Abb.4.11.a) verglichen. Es ist klar zu sehen, daß auch diese Meßergebnisse das gleiche logarithmische Verhalten zeigen.

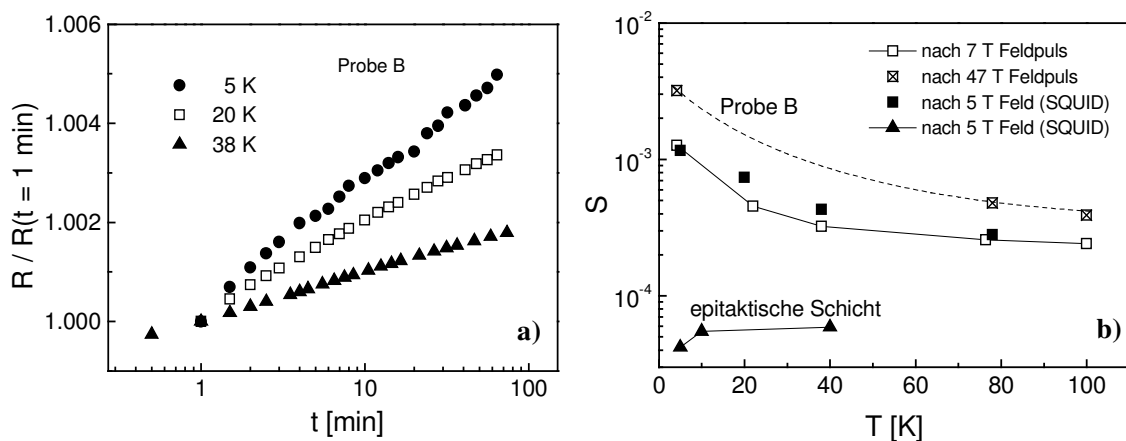


Abb.4.11: a) Widerstandsrelaxation nach Ausschalten eines 5 T Feldes im SQUID; bei  $t = 0$  wurde der Magnet auf  $H = 0$  gesetzt; b) Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $S$ , die mit Gleichung (4.4) aus den Daten der Widerstandsrelaxation bestimmt wurde

Die Abhängigkeit der Viskosität  $S$  von der Temperatur ist in Abb.4.11.b dargestellt. Die Viskosität steigt für die polykristalline Schicht mit sinkender Temperatur an, während für eine epitaktische LSMO-Schicht eine ungefähr konstante und viel kleinere Viskosität bestimmt wurde. Bei 5 K unterscheiden sich die „resistiven“ Viskositäten der polykristallinen Schicht und der epitaktischen Schicht um zwei Größenordnungen. Die Widerstandsrelaxation und der negative Anstieg von  $S(T)$  scheinen daher charakteristisch für die Korngrenzen zu sein. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Relaxation ist wiederum untypisch für Ferromagnete [Mül01]. Die Intensität jeglichen thermisch aktivierten Relaxationsprozesses nimmt zu tiefen Temperaturen hin stark ab. Das Ansteigen der Viskosität bei tieferen Temperaturen sollte damit bedeuten, daß ein Maximum in  $S(T)$  bei noch tieferen Temperaturen  $T < 4.2$  K vorliegt. (Eine konstante Viskosität bei tiefen Temperaturen tritt hingegen beim Quantentunneln zwischen verschiedenen Zuständen auf.) Weitere Messungen bis 1.9 K zeigen eine immer noch schwach wachsende Relaxationsrate zwischen 4.2 K und 1.9 K. Der Bereich noch tieferer Temperaturen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Wenn ein Maximum in  $S(T)$  vorliegen würde, könnte dies ein kollektives magnetisches Einfrieren wie beim Spinglasverhalten bedeuten. Inwieweit eine so niedrige Einfriertemperatur mit den starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen in Einklang steht, bleibt eine offene Frage. Es wäre allerdings möglich, daß beide Eigenschaften von verschiedenen Korngrenzen im Leitungspfad stammen. Der relaxierende Anteil des Widerstands von maximal 3% ist im Vergleich zum Magnetowiderstand von bis zu 80% gering. Eine Reihenschaltung weniger spinglasartiger und vieler antiferromagnetischer Korngrenzen könnte das beobachtete Verhalten erklären.

### 4.3 Zusammenfassung

Es wurden LSMO-Schichten auf YSZ(100)-Substraten ablatiert. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Substrattemperaturen während der Abscheidung gelang es, Schichten mit schrittweise geänderter Textur herzustellen. Die experimentellen Daten lassen den Schluß zu, daß die Textur beide Magnetowiderstandsanteile, d.h. den Niederfeld- und den Hochfeld-Magnetowiderstand an Korngrenzen systematisch beeinflusst. Zur Klärung des Transportmechanismus der spinpolarisierten Elektronen zwischen den Körnern, der die Ursache des Niederfeld-Magnetowiderstands ist, wurden Messungen an einer nichttexturierten Probe in hohen gepulsten Magnetfeldern bis 47 T durchgeführt. Die Meßergebnisse lassen auf einen indirekten Tunnelprozeß der Elektronen, wie von Lee et al. [Lee99] beschrieben, schließen. Aus der diesem Modell entsprechend ermittelten feld- und temperaturabhängigen Korngrenzensuszeptibilität  $\chi_{KG}$ , die bei tiefen Temperaturen einen etwa konstanten Wert annimmt, kann man auf eine magnetische Ordnung in der Korngrenze mit starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen schließen. Relaxationsmessungen des Widerstandes im Zeitbereich zwischen 10 ms und 60 min zeigen hingegen eine etwa logarithmische Relaxation mit einer leich-



ten Zunahme der resistiv gemessenen Viskosität bis hinab zu 1.9 K, die auf spinglasartiges Verhalten hindeutet. Beide Beobachtungen rühren wahrscheinlich von unterschiedlichen Orten im Netzwerk der Korngrenzen der polykristallinen Probe her, da sie schwer miteinander vereinbar zu sein scheinen.

## Kapitel 5

# Epitaktische ferromagnetische $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A = Sr, Ca) Manganatschichten: Einfluß von Schichtdicke und epitaktischer Spannung

Die ferromagnetischen Manganate  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  (A = Ca, Sr, Ba) sind aufgrund der hohen Spinpolarisation der Ladungsträger im ferromagnetischen Zustand potentielle Materialien für Anwendungen in der Mikroelektronik. Dafür werden dünne Schichten mit ferromagnetischer Ordnung bei Raumtemperatur (und darüber) benötigt. Dünne Schichten zeigen jedoch oft eine reduzierte Curie-Temperatur bei kleineren Schichtdicken ( $d < 50$  nm). Andererseits treten mit steigender Schichtdicke häufig Mikrostrukturdefekte auf, wie z.B. Versetzungsnetzwerke [Wie99], kolumnares Wachstum oder Mikrorisse [Gom99]. Mit der Ausbildung dieser Defekte ist in der Regel ein deutlich erniedrigter Magnetisierungswert verbunden [Aar98; Pra99; Sun99], wodurch sich auch die Spinpolarisation verringert. Der starke Einfluß der Mikrostruktur auf die magnetischen Eigenschaften sollte daher systematisch untersucht werden, um Bedingungen zur Herstellung von Schichten mit möglichst ungestörten Eigenschaften abzuleiten.

Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften und des elektrischen Transportes von der Schichtdicke wird in erster Linie durch die Wahl des Substrates bestimmt. Je nach Kombination Schicht / Substrat können durch die Gitterfehlpassung verschiedene biaxiale Spannungszustände in der Schicht auftreten, wobei es zu einer mehr oder minder starken Verzerrung der Einheitszelle kommt. Es ist bekannt, daß der Doppelaustausch-Mechanismus, der dem Ferromagnetismus und der metallischen Leitfähigkeit zu Grunde liegt, sehr empfindlich auf Verzerrungen der Gitterstruktur reagiert [Coe99; Mil98]. Als weiterer schichttypischer Effekt wird in der Literatur (z.B. [Sun99; Bla99]) das Auftreten sogenannter „dead layers“ (nichtferromagnetische, nichtleitende Lagen) an der Schichtoberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat diskutiert.

### 5.1 Spannungsarme $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf $\text{NdGaO}_3(110)$

Zur Untersuchung des reinen Einflusses der Schichtdicke ohne zusätzliche mechanische Verspannung der Schichten wurde eine Serie von nahezu spannungsfreien epitaktischen  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ -Schichten auf  $\text{NdGaO}_3(110)$  präpariert. Die Strukturen von LCMO (Pbnm,  $a = 5.472$  Å,  $b = 5.457$  Å,  $c = 7.711$  Å [Bla96]) und NGO (Pbn2<sub>1</sub>,  $a = 5.424$  Å,  $b = 5.502$  Å,  $c = 7.702$  Å [Mar94]) besitzen eine sehr kleine Gitterfehlpassung. Da beide

Kristallgitter orthorhombisch sind, wird in diesem Kapitel die orthorhombische Notation verwendet. Die nominelle Gitterfehlpassung Substrat / Schicht in der Ebene beträgt  $-0.03\%$  entlang der orthorhombischen  $[1\bar{1}0]$  Richtung und  $-0.12\%$  entlang  $[001]$ , d.h. die epitaktisch gewachsenen Schichten sind in beiden Richtungen der Schichtebene geringfügig gestaucht. Diese in-plane Verzerrung ergibt entlang der Schichtnormalen eine leichte Streckung.

Die untersuchten Schichten wurden mittels „off-axis“ PLD abgeschieden. Die Schichtdicke  $d$  liegt zwischen 2 nm und 165 nm und wurde an chemisch geätzten Stufen gemessen bzw. für  $d < 10$  nm aus einer Kalibrierung der Depositionsrate bestimmt.

### 5.1.1 Strukturelle Charakterisierung

Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung war es nicht möglich, die Schichtreflexe von den Substratreflexen mit der herkömmlichen  $\theta$ - $2\theta$  Röntgenmethode in Bragg-Brentano Geometrie zu trennen. Sie sind also nicht nachweisbar. Statt dessen wurde der asymmetrische (044) - Reflex der 165 nm dicken Schicht gemessen [Wal00].

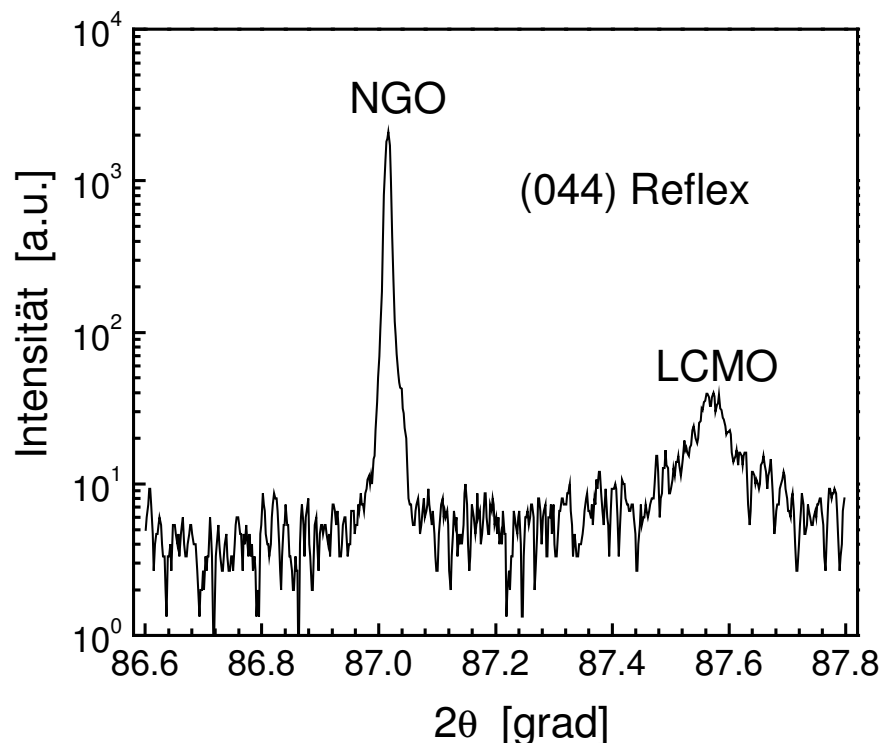


Abb.5.1: Röntgendiffraktogramm des asymmetrischen (044) - Reflexes des NGO(110)-Substrats und der LCMO-Schicht ( $d = 165$  nm)

Die Lage des (044) - Schichtreflexes entspricht dem berechneten Wert für eine unverspannte LCMO-Schicht, während kohärentes Wachstum mit der resultierenden leichten Dehnung in der Schichtnormalen zu einer Verschiebung dieses LCMO-Reflexes um

$0.1^\circ - 0.2^\circ$  führen sollte. Für die dünneren Schichten, die wahrscheinlich diese leichte Verspannung zeigen, ist allerdings die Reflexintensität für einen Nachweis zu gering. Aus Röntgenmessungen unter streifendem Einfall ( $\omega = 4^\circ$ ) wurde auf das epitaktische Wachstum der LCMO-Schichten geschlossen.

AFM-Messungen zeigen, daß die Schichten eine relativ glatte Oberfläche besitzen. Die RMS-Rauhigkeit beträgt für Dicken  $d < 20$  nm ca. 0.5 nm und steigt für die dickeren Schichten auf ca. 2 nm an.

Zur weiteren Charakterisierung der Mikrostruktur wurden HRTEM-Untersuchungen in Zusammenarbeit mit M. Lehmann vom *Institut für Angewandte Physik der TU Dresden* durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt ein solches HRTEM-Bild von der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat.

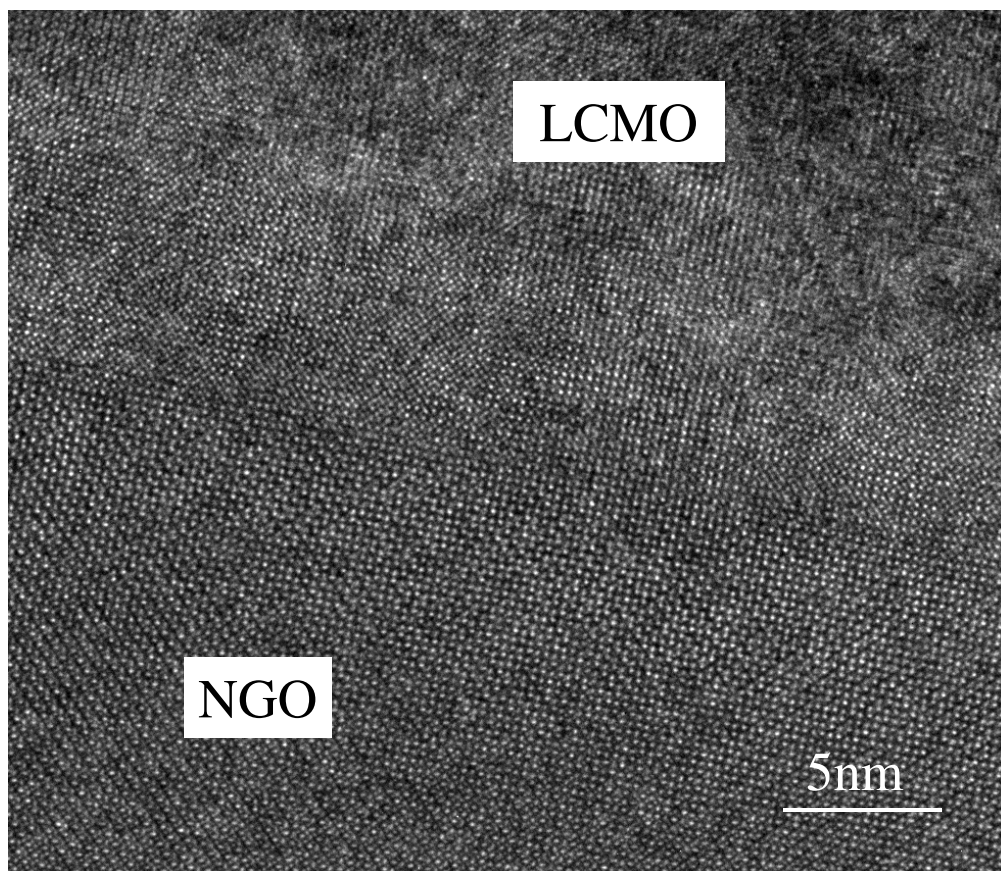


Abb.5.2: HRTEM-Bild des Grenzflächenbereiches zwischen NGO(110)-Substrat und LCMO-Schicht aufgenommen mit dem Philips Mikroskop CM200FEG ST

Es ist ein kohärentes Wachstum der Schicht an der Grenzfläche zu erkennen. Es wurden keine Defekte der Mikrostruktur gefunden, wie sie typischerweise in stärker verspannten Schichten auftreten (siehe unten). Dies trifft auch auf die gesamte Dicke einer 90 nm dicken Schicht zu. Die Helligkeitsvariationen im Bild sind wahrscheinlich durch die TEM-Präparation bedingt (ungleichmäßige Dicke des untersuchten Probenbereichs und amorphe Bereiche).

### 5.1.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften

Messungen zur Abhängigkeit der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von der Schichtdicke wurden mit einem SQUID - Magnetometer und einem Kryostaten mit supraleitendem Magneten durchgeführt. Da das Substrat  $\text{NdGaO}_3$  paramagnetisch ist, muß der beträchtliche Substratanteil bei der Bestimmung der Magnetisierung berücksichtigt werden. Für die dünnste Schicht ( $d \approx 2$  nm) war es daher nicht möglich,  $T_C$  und die spontane Magnetisierung der Schicht zu bestimmen. Tabelle 5.1 zeigt die wichtigsten gemessenen Probenparameter im Überblick.

Tab.5.1: Meßwerteübersicht zu den LCMO-Schichten auf NGO(110) ( $T_{MI}$  - Metall-Isolator-Übergangstemperatur;  $T_C$  - Curie-Temperatur;  $MR = [R(5\text{ T}) - R(0)] / R(0)$  Magnetowiderstand bei 20 K;  $M_S$  - spontane Magnetisierung bei 20 K).

Probe	$d$ [nm]	$T_{MI}$ [K]	$T_C$ [K]	$MR$ [%]	$M_S$ [emu g <sup>-1</sup> ]
A	165.5	264	256	-0.30	86
B	94.5	260		-0.23	
C	65.4	260	256		80
D	47.3	258	250		83
E	18.0	252	245	-0.96	92
G	14.0	248		-1.53	
H	6.2	236	226	-3.10	82
I	3.5	182	166	-6.73	86
J	2.0	keine			

Die Widerstandsmessungen  $\rho(T, H = 0)$  (siehe Abb.5.3) zeigen, daß der Widerstand mit sinkender Schichtdicke kontinuierlich ansteigt. Die Proben A - I (Tab.5.1) zeigen einen Metall-Isolator-Übergang und sind bei tiefen Temperaturen metallisch leitend, wobei die Übergangstemperatur  $T_{MI}$  jeweils geringfügig größer ist als die Curie-Temperatur  $T_C$ . Die dünnste Probe J ( $d \approx 2$  nm) ist hingegen im gesamten untersuchten Temperaturbereich ( $T \geq 5$  K) halbleitend und zeigt nur einen kleinen Peak in  $\rho(T)$  bei 180 K, wo wahrscheinlich die (wegen des paramagnetischen Substrats nicht mehr nachweisbare) magnetische Ordnungstemperatur liegt.

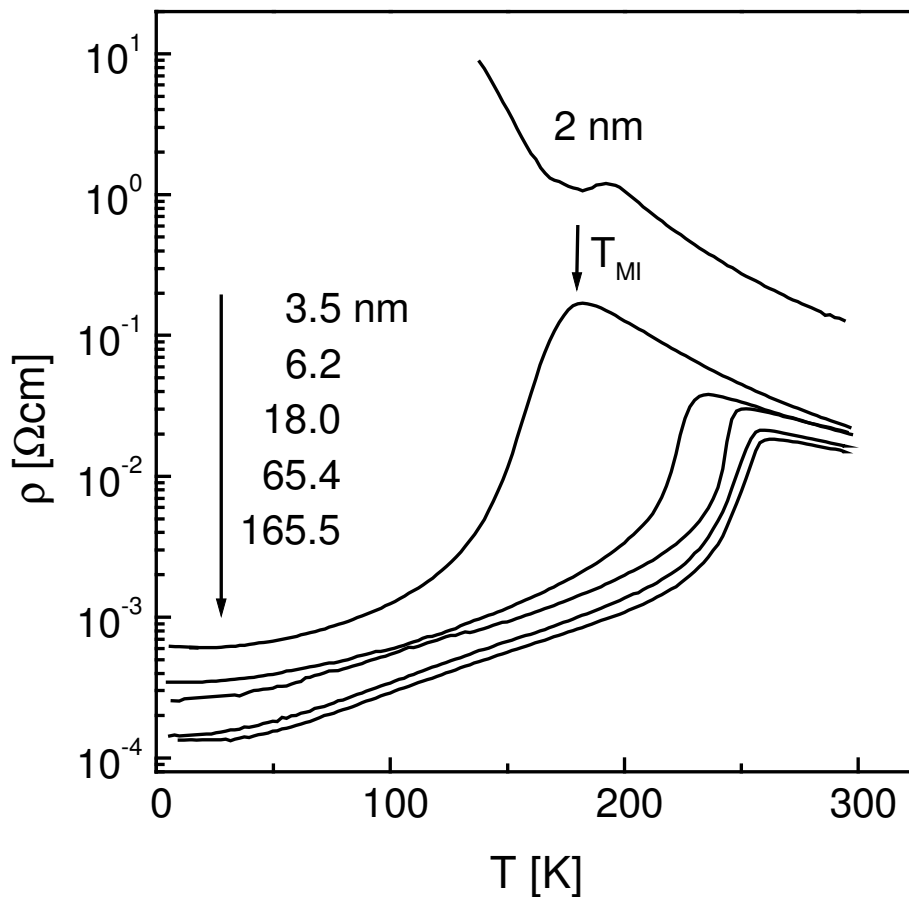


Abb.5.3: Spezifischer Widerstand der LCMO-Schichten auf NGO(110) in Abhängigkeit von der Temperatur;  $T_{MI}$  markiert den Metall-Isolator-Übergang nahe der ferromagnetischen Ordnungstemperatur.

Wie in Abb.5.4.a dargestellt, bleiben die Übergangstemperaturen  $T_{MI}$  und  $T_C$  für größere Dicken nahezu konstant. Eine ausgeprägte Abhängigkeit des Widerstandes und der Übergangstemperatur von der Schichtdicke zeigt sich erst bei kleineren Dicken ( $d \leq 10$  nm), wo der Wert der Übergangstemperatur signifikant abnimmt. Es gilt annähernd die Beziehung  $T_C \approx T_{MI} - 10$  K für  $d \geq 3.5$  nm. Defektreichere Schichten zeigen dagegen schon bei größeren Dicken einen Verlust dieser Beziehung zwischen  $T_C$  und  $T_{MI}$ . Der Abfall von  $T_C$  ist außerdem mit einem Anstieg des Magnetowiderstandes  $MR(20$  K,  $5$  T) bei tiefen Temperaturen verbunden (siehe Abb.5.4.b). Dieses Verhalten resultiert aus einem verringerten magnetischen Ordnungsgrad der ultradünnen Schichten.

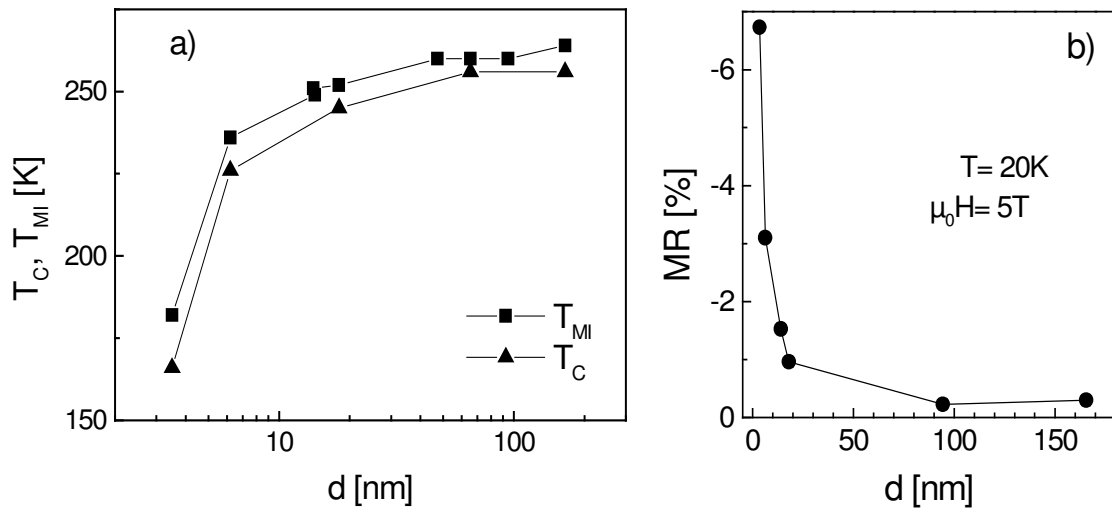


Abb.5.4: Dickenabhängigkeit a) der Curie-Temperatur  $T_C$  und der Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{MI}$  und b) des Magnetowiderstands  $MR = [R(5\text{ T}) - R(0)] / R(0)$  bei 20 K

Der starke Abfall von  $T_C$  und  $T_{MI}$  bei Schichtdicken unter 10 nm kann durch die noch vorhandene leichte Verspannung der Schichten beeinflusst sein, aber als wesentliche Ursachen werden die geringe Schichtdicke im Sinn eines *finite-size* Effekts (siehe Auswertung und Diskussion in Kap.6.3) und die Abnahme der magnetischen Ordnung an den Oberflächen gesehen.

Alle Schichten mit  $d \geq 3.5$  nm haben eine ferromagnetische Entmagnetisierungskurve  $M(H)$  (siehe Abb.5.5.). Entlang der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung sind die gemessenen  $M(H)$  - Kurven rechtwinklig und zeigen einen hohen Remanenzwert nahe 100% der Sättigungsmagnetisierung. Die  $[1\bar{1}0]$  - Richtung ist also die magnetisch leichte Richtung. Das gemessene Koerzitivfeld der einzelnen Proben ist verhältnismäßig klein und steigt von 0.6 mT ( $d = 3.5$  nm) bis 5.2 mT ( $d = 65.4$  nm) mit der Schichtdicke an. In der eingebetteten Grafik in Abb.5.5 sind die  $M(H)$  - Kurven der 6.2 nm dicken Schicht für beide in-plane Richtungen,  $[1\bar{1}0]$  und  $[001]$ , aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die  $[001]$  - Richtung einer magnetisch schweren Richtung entspricht, mit einem effektiven Anisotropiefeld von etwa 40 mT bei 20 K. Das beobachtete effektive Anisotropiefeld wird mit steigender Schichtdicke kleiner.

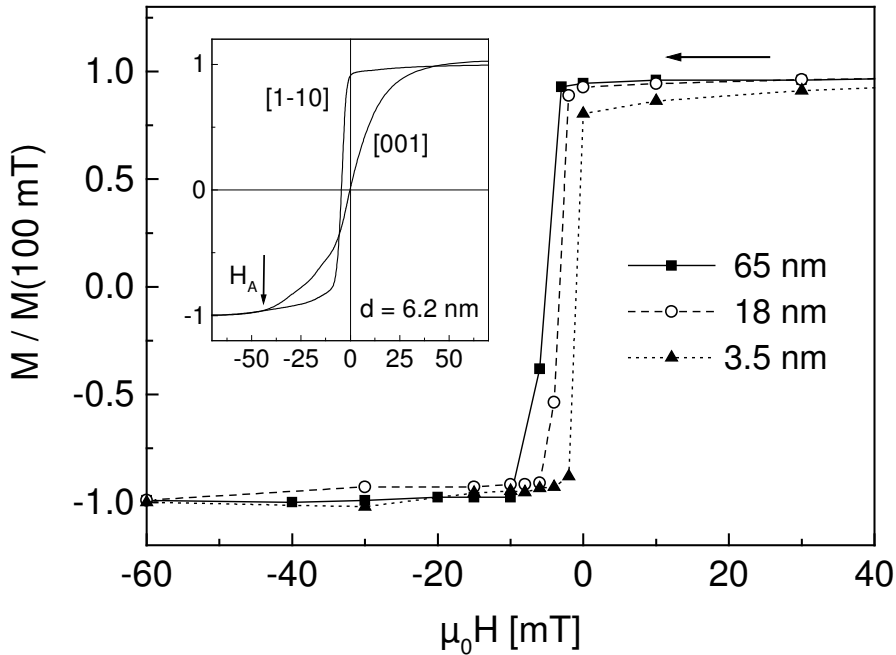


Abb.5.5: Entmagnetisierungskurven ausgewählter LCMO-Schichten auf NGO(110) bei 20 K gemessen in der Schichtebene entlang der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung. Eingebettete Grafik: Magnetisierungskurven für die beiden in-plane Richtungen  $[1\bar{1}0]$  und  $[100]$ ,  $H_A$  markiert etwa das Anisotropiefeld.

Zur festgestellten in-plane Anisotropie kann neben der intrinsischen magnetokristallinen Anisotropie des orthorhombischen LCMO auch der geringe Unterschied in den epitaktischen Druckspannungen entlang der  $[001]$  - und der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung beitragen. Die Magnetostriktion ist typischerweise positiv in  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), so daß die Gitterfehlpassung von  $-0.12\%$  die magnetisch schwerere Richtung entlang  $[001]$  verursachen kann. Die beobachtete Verkleinerung des Anisotropiefeldes  $H_A$  mit steigender Schichtdicke würde in diesem Fall die zunehmende Relaxation des Spannungszustandes der Schichten, widerspiegeln. Es bleibt jedoch eine offene Frage, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden kann, ob die pauschal gemessene (effektive) magnetische Anisotropie eine intrinsische, das gesamte Schichtvolumen betreffende Eigenschaft ist, oder ob Oberflächenbereiche der Schicht schwer magnetisch sättigbar sind. Im letzten Fall ließe sich die Dickenabhängigkeit der effektiven Anisotropie mit dem größeren Volumenanteil der Oberflächenbereiche in dünnen Schichten erklären.

Bemerkenswert ist, daß die spontane Magnetisierung  $M_S$  ( $85 \pm 9 \text{ emu g}^{-1}$ ) für alle Proben bis zu einer Dicke  $d = 3.5 \text{ nm}$  sehr hoch ist (Abb.5.6). Der Fehler bei den geringen Dicken resultiert aus dem Fehler der Schichtdicke und dem Einfluß der Rauigkeit.  $M_S$  liegt relativ nahe am theoretischen Wert für vollständige Mn-Spinausrichtung (unter Annahme von  $4 \mu_B$  pro  $\text{Mn}^{3+}$  und  $3 \mu_B$  pro  $\text{Mn}^{4+}$ ) von  $96 \text{ emu g}^{-1}$ . Es wird keine Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von der Schichtdicke beobachtet. Beide Beobachtungen sind für ferromagnetische Manganatschichten bemerkenswert. In der Literatur werden typischerweise unterdrückte Magnetisierungswerte sowohl für geringe Schichtdicken ( $d < 30 \text{ nm}$ ), als auch bei dickeren (defekthaltigen) Schichten beschrieben ([Pra99; Bla99], siehe auch die LSMO / STO-Schichtserie, Kap.5.2).



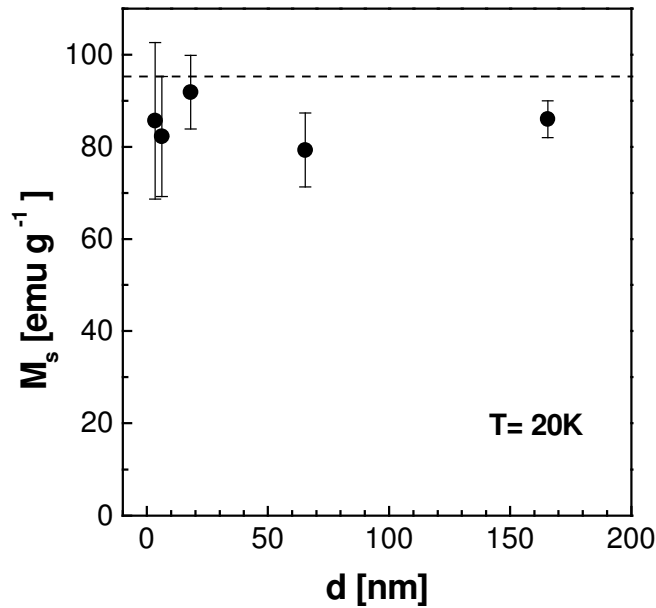


Abb.5.6: Spontane Magnetisierung  $M_s$  als Funktion der Schichtdicke der LCMO-Schichten; die gestrichelte Linie markiert den Idealwert bei kollinearer Ausrichtung aller Mn-Spins

Der hohe Wert von  $M_s$  innerhalb dieser Probenreihe hängt offenbar mit der defektarmen Mikrostruktur zusammen. Eine epitaktische Verspannung führt zwangsläufig ab einer gewissen kritischen Schichtdicke zur Ausbildung von Defekten, die einen teilweisen Abbau der elastischen Spannung bewirken (z.B. Versetzungen, oder strukturelle Domänen mit unterschiedlicher Orientierung der orthorhombischen Einheitszelle). Daher scheint die geringe Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat in LCMO / NGO(110) die Grundlage für die beobachteten guten Eigenschaften (ähnlich Einkristall) zu sein.

### 5.1.3 Diskussion

Die LCMO / NGO(110)-Schichtserie zeigt das typische Verhalten epitaktischer, kaum verspannter, defektarmer ferromagnetischer Manganatschichten. Es wird deutlich, daß bis hinunter zu einer Dicke von etwa 10nm ähnliche Übergangstemperaturen und ein vergleichbares Magnetisierungsverhalten wie beim Einkristall erreicht werden können. Da bei LCMO / NGO(110) der sonst oft dominierende Einfluß der epitaktischen Spannung wegfällt, kann die Abnahme der magnetischen Ordnung infolge der reduzierten Schichtdicke direkt untersucht werden. Tatsächlich ergibt sich erst für eine Dicke von etwa 10 Einheitszellen (ca. 4 nm) ein deutlich abweichendes Verhalten, und eine 3.5 nm dicke Schicht ist noch metallisch leitend (im Sinn von  $d\rho/dT > 0$ ). Dementsprechend kann eine nichtleitende Lage („dead layer“) an den Schichtgrenzflächen nicht dicker als etwa 1 nm sein. Andererseits könnte auch ein inhomogener Zustand aus metallischen und isolierenden Clustern vorliegen. Rauer und Rübhausen (*Institut für Angewandte*

*Physik, Universität Hamburg*) haben an zwei Proben dieser Serie ( $d = 14$  nm und 2 nm) ellipsometrische Messungen durchgeführt, die deutlich auf einen Zweiphasenzustand im Sinn einer Koexistenz von Metall- und Isolatorbereichen hinweisen [Rau02].

## 5.2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf $\text{SrTiO}_3(100)$

Zur Untersuchung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften ferromagnetischer Manganatschichten in Abhängigkeit von Substrat und Schichtdicke wurde weiterhin eine Serie von  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schichten auf  $\text{SrTiO}_3(100)$  mit Schichtdicken zwischen ca. 4 nm und 240 nm präpariert. Eine Übersicht über die Proben der Serie gibt Tab.5.2 (in Kap.5.2.2). LSMO ist wegen der höchsten erreichbaren Curie-Temperatur ( $\sim 370$  K) gewählt worden. STO ist ein häufig für Perowskitschichten genutztes dielektrisches Substrat. Die Gitterfehlpassung ist bei dieser Schicht-Substrat-Kombination im Vergleich zum LCMO auf NGO(110) (vgl. Kap.5.1) deutlich größer. LSMO ist rhomboedrisch (RG  $R\bar{3}c$ ), wird hier aber in der pseudokubischen Notation betrachtet; die Abweichungen von einer kubischen Elementarzelle sind beim Einkristall gering und in der Schicht aufgrund der Epitaxie auf einem kubischen Substrat andersartig. Die Gitterfehlpassung des kubischen STO beträgt in der Schichtebene 0.87% ( $a_{\text{LSMO}} = 3.871 \text{ \AA}$  [Uru95],  $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ ). Dies führt zu einer biaxialen Zugspannung in den LSMO-Schichten, während die out-of-plane Gitterkonstante entsprechend der auftretenden elastischen Verkürzung in dieser Richtung verringert ist ( $a_{\text{in-plane}} > a_{\text{out-of-plane}}$ ).

### 5.2.1 Strukturelle Untersuchung

Die Gitterstruktur der Proben wurde standardmäßig mit der  $\theta$ - $2\theta$  Röntgenmethode und durch Messung unter streifendem Einfall ( $\omega = 4^\circ$ ) charakterisiert. Alle Schichten sind epitaktisch gewachsen, d.h. durch Übernahme der Lage der pseudokubischen Elementarzelle des Substrats in die Schicht. Es zeigt sich außerdem, daß die *dickeren* Schichten ( $d = 240$  nm, 123 nm, 84 nm) eine Aufspaltung der (00h) - Reflexe besitzen (Abb.5.7). Die dünneren Schichten ( $d < 30$  nm) ergeben Einzelreflexe der (00h) - Reflexe, wobei eine Verschiebung zu größeren Winkelwerten mit abnehmender Schichtdicke zu beobachten ist, d.h. die out-of-plane Gitterkonstante wird kleiner. Dementsprechend nimmt die Zugspannung in der Schicht mit abnehmender Dicke zu. Die Entwicklung der Gitterkonstante wurde jedoch nicht systematisch untersucht. Die Aufspaltung des (00h) - Reflexes setzt bei den dickeren Proben ab  $d \geq 80$  nm ein. Sie kann mit dem Auftreten zweier Bereiche mit unterschiedlichen Spannungszuständen innerhalb der Schicht erklärt werden.

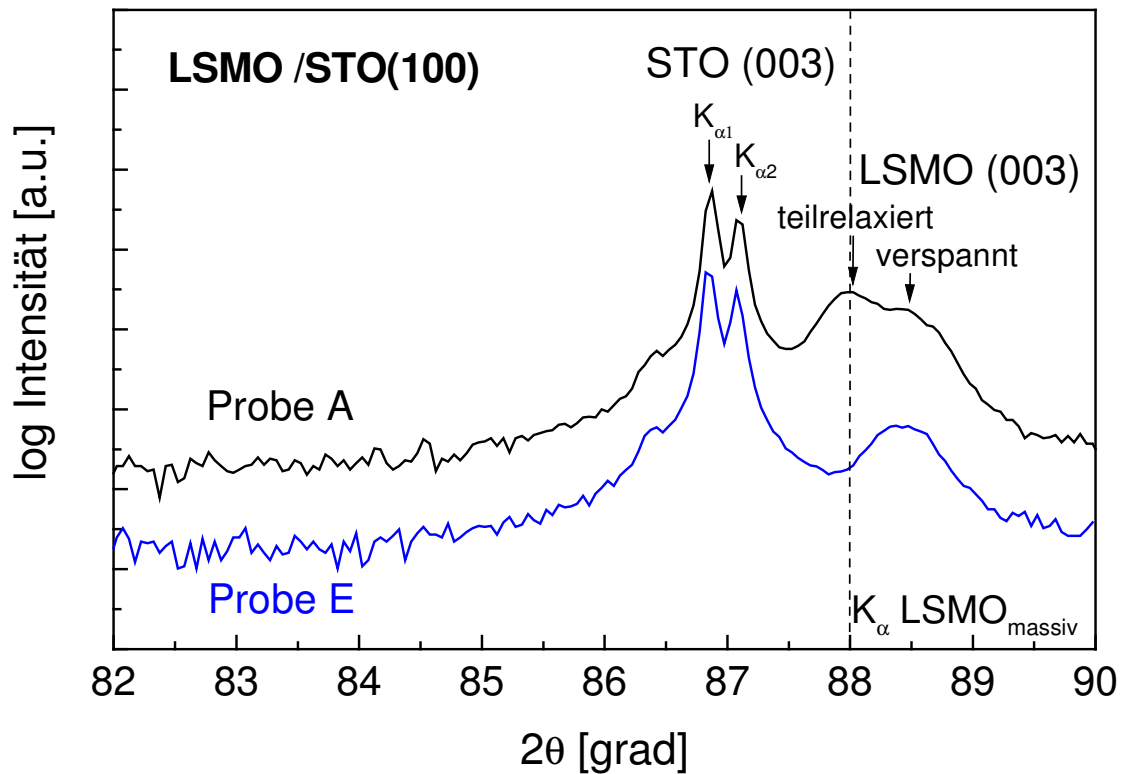


Abb.5.7: Röntgenmessungen von Probe A ( $d = 240$  nm) und Probe E ( $d = 29$  nm); Messung von Probe E zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben. Die beiden Schichtreflexe der Probe A stammen von zwei Lagen mit unterschiedlicher out-of-plane Gitterkonstante

HRTEM-Untersuchungen der Mikrostruktur geben Aufschluß über das Auftreten von Versetzungen und kolumnarem Wachstum ab einer gewissen kritischen Schichtdicke. Es zeigt sich, daß die Schichten bis ca. 30 nm Dicke kohärent auf dem Substrat aufgewachsen sind.

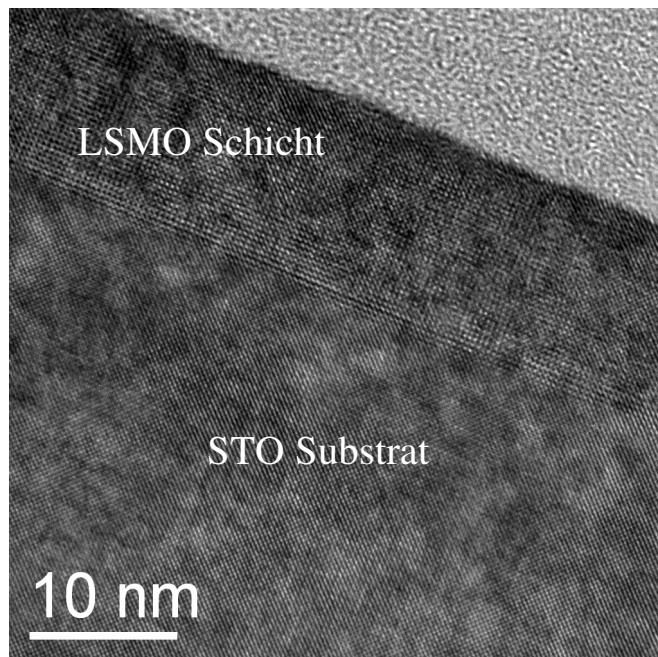


Abb.5.8: TEM-Aufnahme einer kohärent gewachsenen LSMO / STO(100)-Schicht (Probe G) mit  $d_{\text{LSMO}} \approx 14 \text{ nm}$

Abbildung 5.8 zeigt eine solche kohärent aufgewachsene Schicht mit  $d_{\text{LSMO}} = 14 \text{ nm}$ , die offenbar durch Lagenwachstum (siehe Kap.2.1) entstanden ist. Ab ca. 30 nm ändert sich der Wachstumsmodus hingegen zu kolumnarem Wachstum, wobei ein relativ scharfer Übergang zwischen diesen beiden Bereichen stattfindet (Abb.5.9). Durch das kolumnare Wachstum sind die dicken Schichten im Vergleich zu den kohärent gewachsenen sehr rauh.

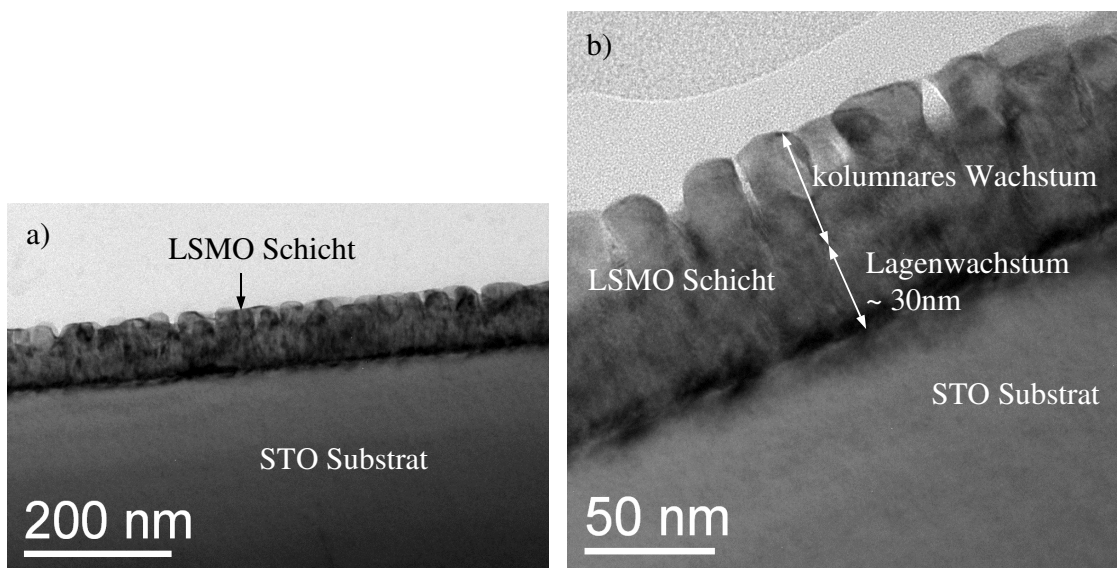


Abb.5.9: TEM-Aufnahme der 84 nm dicken LSMO-Schicht auf STO(100); a) Übersicht bei geringerer Vergrößerung; b) Lagenwachstum (kohärent) bis etwa 30 nm Schichtdicke mit anschließendem kolumnarem Wachstum

Das kolumnare Wachstum dient offenbar dem mechanischen Spannungsabbau in der Schicht. Beide Schichtanteile sind deutlich im Diffraktogramm der Probe A zu erkennen (Abb.5.7). Ein ähnliches Wachstumsverhalten wird von Wiedenhorst et al. [Wie99] beschrieben, wobei hier das geänderte kolumnare Wachstum erst bei ca. 60 nm einsetzt. Dies ist wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Präparationsverfahren und -parameter bedingt. Lebedev et al. [Leb98] beobachteten ein derartiges zweischichtiges Wachstumsverhalten ebenfalls an LCMO-Schichten auf STO(100) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und den Wachstumsbedingungen. Sie stellten ferner eine Änderung der Gittersymmetrie von orthorhombisch (kohärenter Schichtanteil) zu monoklin (kolumnarer Schichtanteil) in Abhängigkeit von der Mikrostruktur (kolumnares Wachstum) fest.

## 5.2.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften

Die Messungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften wurden wie bei der LCMO / NGO-Serie (Kap.5.1.2) durchgeführt. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht zu einigen charakteristischen Meßgrößen.

Tab.5.2: Meßwerteübersicht der LSMO-Schichten auf STO(100); Bezeichnungen bedeuten:  $T_{MI}$  - Metall-Isolator-Übergangstemperatur;  $T_C$  - Curie-Temperatur;  $MR = [R(5\text{ T}) - R(0)] / R(0)$  Magnetowiderstand bei 20 K;  $M_S$  - spontane Magnetisierung bei 20 K

Probe	$d$ [nm]	$T_{MI}$ [K]	$T_C$ [K]	$MR$ [%]	$M_S$ [emu g <sup>-1</sup> ]
A	240	364.5	330.0	-1.89	57.0
B	193	362.0	-	-1.99	-
C	124	342.2	327.0	-2.52	43.1
D	84	348.0	317.0	-2.17	53.0
E	29	-	310.0	-1.58	86.0
F	21	-	307.0	-2.13	72.0
G	10	323.0	305.0	-4.10	65.7
H	7	296.0	271.0	-5.60	46.7
I	4	267.7	248.0	-9.00	45.5

Die Ergebnisse aus den durchgeführten Messungen zeigen deutlich, daß zwei Effekte in der hier untersuchten Probenserie eine signifikante Rolle spielen. Zum einen liegt eine Schichtdickenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften analog zu der am LCMO / NGO(110) beobachteten vor, die aber stark vom Einfluß der Mikrostruktur und

der epitaktischen Verspannung überlagert ist. Zum anderen sind alle Proben ferromagnetisch bis zu tiefen Temperaturen und zeigen einen Metall-Isolator-Übergang bis zur geringsten Dicke  $d_{\text{LSMO}} = 4\text{nm}$ , wobei stets  $T_{\text{MI}} > T_{\text{C}}$  beachtet wurde. Dies ist insofern bemerkenswert, da stöchiometrisches LSMO als Einkristall auch im paramagnetischen Zustand metallisch bleibt und nur eine Verringerung des Temperaturkoeffizienten des Widerstands bei  $T_{\text{C}}$  eintritt. Die Zugspannung der Schichten könnte demnach den Metallzustand bei  $T > T_{\text{C}}$  unterdrückt haben. Die Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{\text{MI}}$  (mit Ausnahme der Proben C und D) und die Curie-Temperatur  $T_{\text{C}}$  sinken erwartungsgemäß mit abnehmender Schichtdicke, wobei ein stärkerer Abfall für  $d_{\text{LSMO}} < 10\text{nm}$  zu beobachten ist (Abb.5.10.b). Neben dem *finite-size* Effekt bei den geringsten Schichtdicken ist die Abnahme der epitaktischen Verspannung bei den dickeren Schichten ausschlaggebend für die wachsende Übergangstemperatur. Am Wert der Curie-Temperatur der dicksten Schicht ( $T_{\text{C}} = 330\text{K}$ , gegenüber  $365\text{K}$  in polykristallinen LSMO-Schichten) läßt sich in diesem Sinn allerdings erkennen, daß kein vollständiger Spannungsabbau in der relaxierten Oberschicht erfolgt.

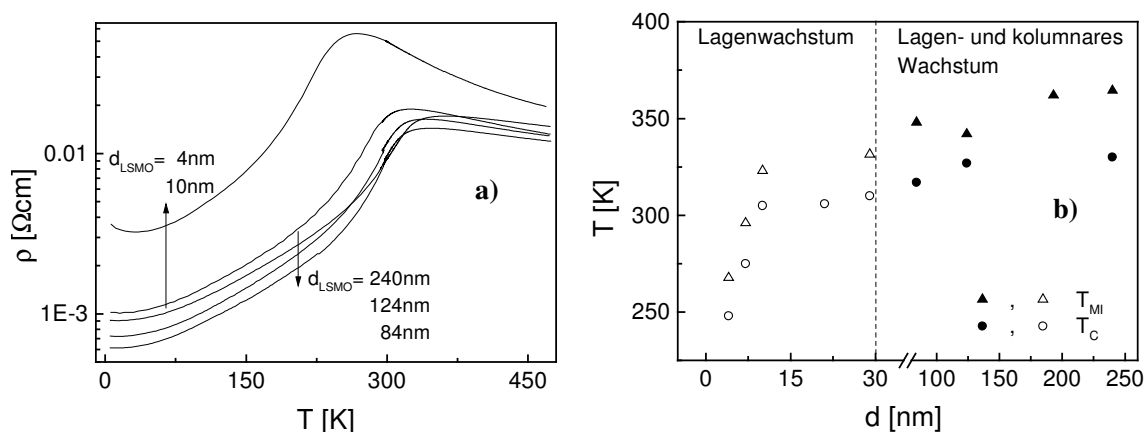


Abb.5.10: a) Spezifischer Widerstand von LSMO / STO(100) in Abhängigkeit von der Temperatur bei  $H = 0$ ; b) Schichtdickenabhängigkeit der Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{\text{MI}}$  und der Curie-Temperatur  $T_{\text{C}}$ . Nach Eintritt des kolumnaren Wachstums ist ein erneutes Ansteigen der Übergangstemperaturen infolge der Gitterrelaxation sichtbar.

Der spezifische Widerstand  $\rho(T, H = 0)$  (Abb.5.10.a) zeigt dagegen ein nichtmonotones Verhalten. Für  $d_{\text{LSMO}} \leq 29\text{nm}$  steigt er mit sinkender Schichtdicke an, wie es auch bei den LCMO / NGO(110)-Schichten beobachtet wurde. Bei Proben mit  $d_{\text{LSMO}} \geq 84\text{nm}$  dagegen steigt der Widerstand mit zunehmender Schichtdicke. Dasselbe gilt für den Magnetowiderstand (der bei  $124\text{nm}$  ein flaches Maximum durchläuft, Abb.5.11). Dieses Verhalten kann auf die Mikrostruktur der dicken LSMO / STO(100) Proben zurückgeführt werden. Durch den kolumnaren oberen Schichtanteil wird zwar die mechanische Spannung in der Schicht verringert, wodurch eine Zunahme der Curie-Temperatur erfolgt. Andererseits wird mit wachsender Schichtdicke der Anteil der kolumnaren Mikrostruktur am Schichtquerschnitt größer und der Widerstand steigt entsprechend an.

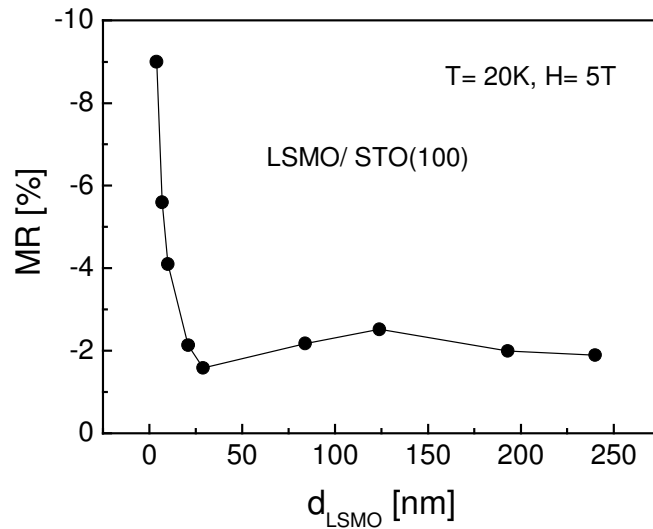


Abb.5.11: Magnetowiderstand  $MR = [R(5\text{ T}) - R(0)] / R(0)$  bei 20 K abhängig von der Schichtdicke  $d_{\text{LSMO}}$ . Dieser Wert ist charakteristisch für die weit unterhalb von  $T_C$  noch vorhandene magnetische Unordnung in der Schicht.

Der starke Abfall von  $T_C$  mit sinkender Schichtdicke  $d \leq 10$  nm ist, analog zur spannungsarmen Schichtserie des LCMO/NGO(110), mit einem Anstieg des Magnetowiderstands  $MR(20\text{ K}, 5\text{ T})$  bei tiefen Temperaturen verbunden (Abb.5.11). Ferner ist der  $MR$  der dicken Schichten noch vergleichsweise hoch, was durch die defektreiche Mikrostruktur verursacht ist.

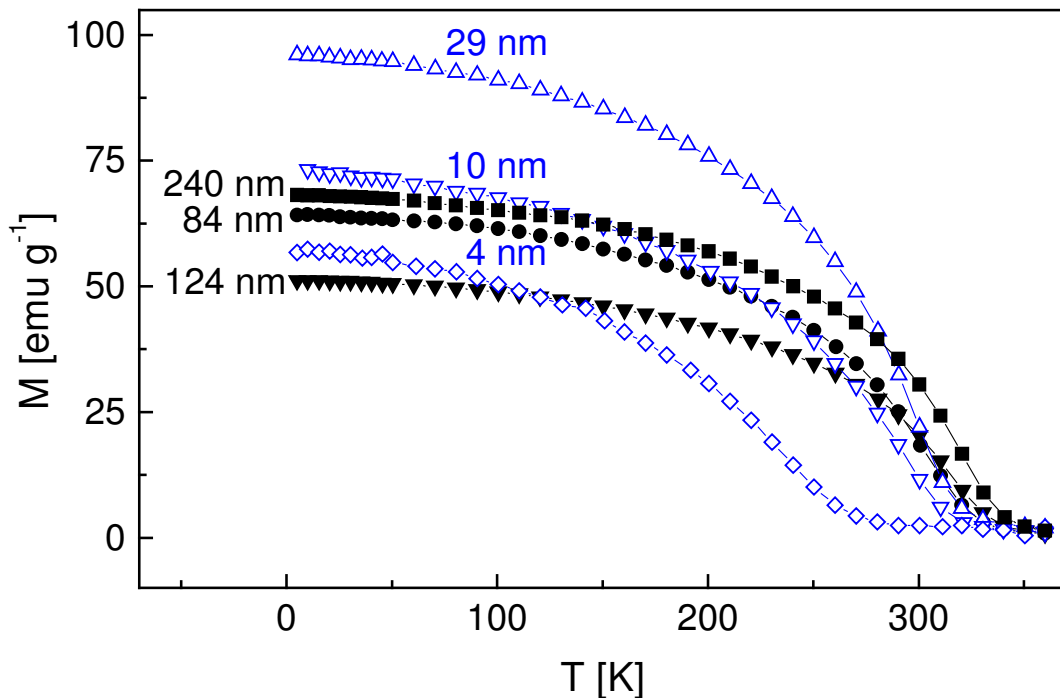


Abb.5.12: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einiger LSMO / STO(100)-Schichten

Anhand der Magnetisierungsdaten (Abb.5.12) läßt sich ebenfalls der starke Einfluß der Mikrostruktur auf die magnetische Ordnung in den Schichten ablesen. Die kolumnaren

Defekte in der Mikrostruktur erniedrigen den Magnetisierungswert deutlich. So zeigt die 29 nm dicke Schicht eine viel höhere Magnetisierung  $M_S$  als die 240 nm dicke Schicht, wenn auch aufgrund der größeren Schichtspannung eine niedrigere Ordnungstemperatur. Der Magnetisierungswert von  $86 \text{ emu g}^{-1}$  der 29 nm dicken LSMO-Schicht entspricht recht gut dem Wert für eine vollständige parallele Ausrichtung der Mn Spins, was auf die gute strukturelle Qualität der Schicht hinweist.

Bei den geringen Schichtdicken  $d_{\text{LSMO}} \leq 29 \text{ nm}$  nimmt die spontane Magnetisierung mit sinkender Schichtdicke um etwa einen Faktor zwei ab (siehe Tab.5.2). Die beiden dünnsten Schichten (4 nm, 7 nm) weisen nur noch etwa die Hälfte des kollinearen Magnetisierungswertes auf. Im Vergleich mit der spannungsarmen LCMO / NGO(110)-Serie (Kap.5.1) ist die bereits unterhalb von 29 nm beobachtete Unterdrückung der magnetischen Ordnung ein deutlicher Unterschied, der hauptsächlich der Auswirkung der Zugdehnung der Schichten zugeschrieben wird. Es ist hier allerdings nicht möglich, einen neben dem *finite-size* Effekt möglicherweise wirksamen Einfluß der LSMO / STO-Grenzfläche auf die Herabsetzung der magnetischen Ordnung abzuschätzen. Der Vergleich mit den heteroepitaktischen LSMO / STO-Multilagen, welche durch dieselben Grenzflächen bei einer geringeren mittleren Verspannung der LSMO-Lagen gekennzeichnet sind (Kap.6), zeigt aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens, daß die epitaktische Spannung der einflußreichste Parameter ist.

### 5.3 Zusammenfassung

Ein Vergleich der LCMO / NGO(110)-Serie mit in der Literatur veröffentlichten Meßdaten von LCMO / LAO(100)-Schichten [Bla99] und LCMO / STO(100)-Schichten [Pra99; Bla99] zeigt den Einfluß der Spannung und der Mikrostruktur noch einmal sehr deutlich (Abb.5.13). Bei den kohärenten, nahezu spannungsfreien Proben des LCMO / NGO(110) sinkt die Übergangstemperatur erst ab  $d \leq 6 \text{ nm}$  stark ab. Dagegen sinkt bei den LCMO / STO(100) Proben [Pra99] mit einer starken Zugspannung des Manganats  $T_{\text{MI}}$  bereits bei  $d_{\text{LCMO}} \leq 90 \text{ nm}$  deutlich unter den Wert massiver Proben. Nach Lebedev et al. [Leb98] kann im System LCMO / STO(100) ein kolumnares Wachstum schon bei geringen Dicken vorliegen (abhängig von der Substrattemperatur), im Bereich weniger nm dicker Schichten liegt ein Inselwachstum vor. Es wird eine monokline Gitterstruktur beobachtet, die neben einem ein möglichen Sauerstoffverlust infolge starker Gitterdehnung Ursache für die verringerte Ordnungstemperatur sein könnte [Leb98]. Druckgespannte LCMO / LAO(100)-Schichten zeigen den Abfall der Übergangstemperatur etwa im gleichen Dickenbereich wie LCMO / NGO(110)-Schichten, aufgrund der größeren Verspannung ist er jedoch ausgeprägter.



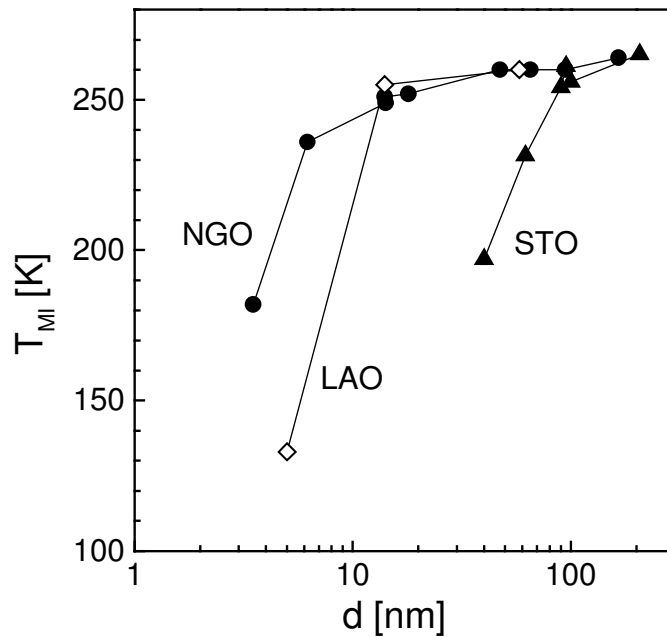


Abb.5.13: Vergleich der Schichtdickenabhängigkeit der Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{MI}$  von LCMO / NGO(110), LCMO / LAO(100) [Bla99] und LCMO / STO(100) [Pra99]

Es wird klar, daß eine möglichst geringe Gitterfehlpassung die beste Voraussetzung für gegenüber dem Massivmaterial unveränderte ferromagnetische und elektrische Eigenschaften in dünnen Manganatschichten ist. Falls die Fehlpassung vorgegeben ist, gibt es in der Regel einen optimalen Dickenbereich für die Schicht. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb davon die magnetische Ordnung aufgrund der epitaktischen Spannung und der geringen Dicke selbst (bei unter 10 nm) abnimmt, während oberhalb des optimalen Bereiches ausgeprägte Defekte des Kristallgitters auftreten und die Magnetisierung herabsetzen.

Bei stärkerer Gitterfehlpassung, jedoch noch vorhandener epitaktischer Schichtorientierung verschwindet der kohärent gewachsene und epitaktisch gedehnte Schichtbereich ganz. Statt dessen werden bereits an der Schicht-Substrat-Grenzfläche Versetzungen ausgebildet. Ein Beispiel für diesen Fall stellt das System LCMO / MgO(100) dar [Gom99]. Durch das Versetzungsnetzwerk wird in dieser Schicht-Substrat-Kombination ein nahezu spannungsfreies Wachstum der Schicht erzielt. Daher weisen diese Schichten ferromagnetische und elektrische Eigenschaften ähnlich den am Massivmaterial gemessenen auf [Gom99].

## Kapitel 6

### $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3)_n$ -Multilagen

In diesem Kapitel werden die Präparation und die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften von  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen dargestellt. Solche Multilagen bilden eine periodische Wiederholung eines epitaktischen Tunnelkontakts ( $\text{LSMO} / \text{STO} / \text{LSMO}$ ), wodurch Grenzflächeneigenschaften und eine eventuell auftretende magnetische Zwischenschichtkopplung besser charakterisiert werden können. Daneben ist durch das vergrößerte Probenvolumen eine zuverlässigere Bestimmung der magnetischen Eigenschaften und der Schichtdicke ultradünner Manganatschichten im Vergleich zu Einzelschichten möglich.

Es wurden  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen ( $n = 10$  oder  $20$ ) wie in Kapitel 3.1 beschrieben präpariert, wobei hier eine geringe Wachstumsrate von  $\sim 1 \text{ \AA s}^{-1}$  gewählt wurde, um die Grenzflächenrauigkeit möglichst niedrig zu halten. Dabei wurde die Dicke des LSMO von  $\sim 1.6 \text{ nm}$  bis  $\sim 10 \text{ nm}$  variiert bei folgenden Dicken des STO: Reihe A:  $d_{\text{LSMO}} \approx d_{\text{STO}}$ , Reihe B:  $d_{\text{STO}} \approx 2.5 \text{ nm}$  und Reihe C:  $d_{\text{STO}} \approx 4 \text{ nm}$ . Die LSMO-Schichten im Multilagenstapel stehen unter Zugspannung, da die nominelle Gitterfehlpassung in der Schichtebene, ausgehend von den kubischen Pulvergitterkonstanten  $a_{\text{LSMO}} = 3.871 \text{ \AA}$  bzw.  $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ ,  $+0.87\%$  beträgt.

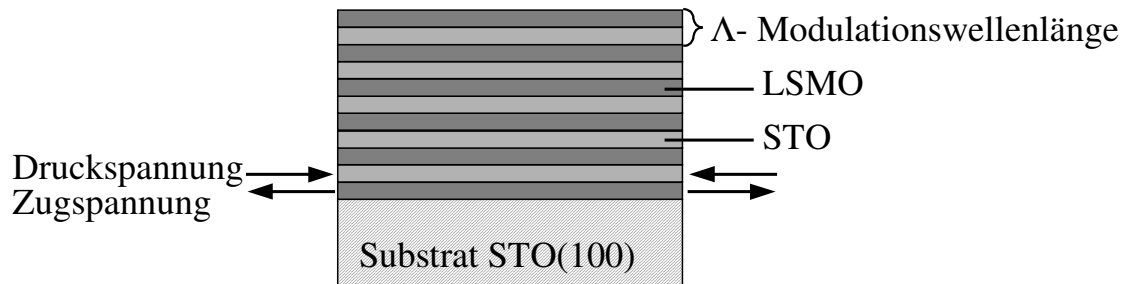


Abb.6.1: Schematischer Aufbau der Multilagenproben

## 6.1 Strukturelle Charakterisierung der Multilagensysteme

### 6.1.1 Röntgenographische Untersuchung

Bei kleinen Supergitterperioden  $\Lambda$  ist eine röntgenographische Charakterisierung gut geeignet, um Aussagen über die strukturelle Qualität der betrachteten Multilage zu treffen, da bei einem streng periodischen Aufbau der Multilagen aus alternierenden Einzellagen A und B Überstrukturereflexe (Satellitenreflexe) meßbar sein sollten.

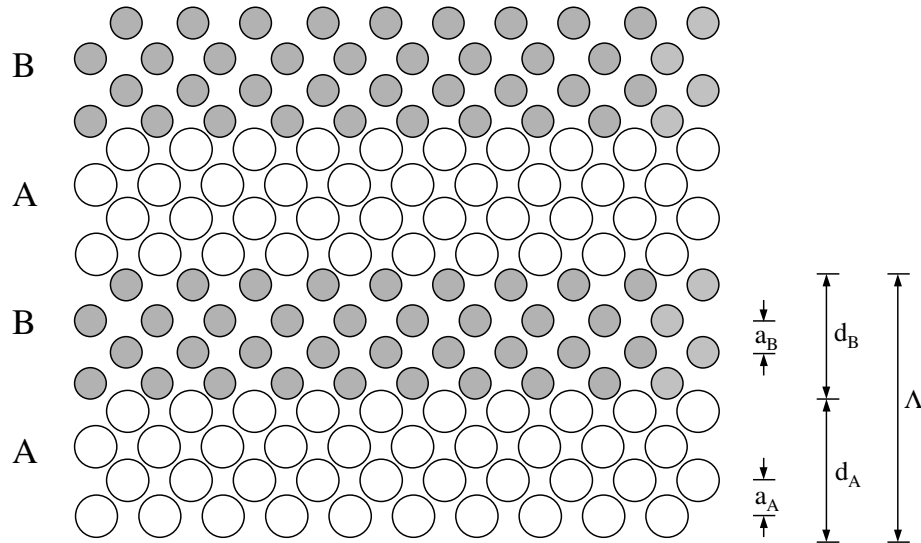


Abb.6.2: Schematische Darstellung einer idealen Multilagenstruktur [nach Hol95]

Abbildung 6.2 stellt schematisch den strukturellen Aufbau einer zweikomponentigen idealen Multilagenstruktur dar. Es alterniert im Schichtaufbau eine Schicht A (Gitterparameter  $a_A$ , Schichtdicke  $d_A$ ) periodisch mit der Schicht B (Gitterparameter  $a_B$ , Schichtdicke  $d_B$ ). Daraus resultiert eine Überstruktur mit der Modulationswellenlänge (Supergitterperiode)  $\Lambda = d_A + d_B$ , die die Röntgenstrukturereflexe beeinflusst [Hol99]. Nach der kinematischen Theorie der Röntgenstreuung ergibt sich für die Amplitude der gestreuten Welle (Wellenvektor  $\vec{k}'$ ):

$$\Phi(\vec{r}) = \exp(-i\vec{k}\vec{r}) + f(\vec{q}) \frac{\exp(-i\vec{k}\vec{r})}{4\pi r} \quad (6.1)$$

mit

$$f(\vec{q}) = \mu \int_V V(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3 r \quad (6.2)$$

$V(\vec{r})$  ist das totale Streupotential,  $\mu$  eine Kopplungskonstante,  $f(\vec{q})$  die Streuamplitude und  $\hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k}$  der Impulsübertrag.

Stellt man das Streupotential  $V(r)$  als Summe über die Streupotentiale  $V_i(r)$  der einzelnen Atome dar:  $V(\vec{r}) = \sum_i V_i(\vec{r} - \vec{r}_i)$ , so ergibt sich

$$f_i = \mu \sum_i f_i \exp(-i\vec{q}\vec{r}_i) \quad (6.3)$$

wobei  $f_i$  der atomare Streufaktor des i-ten Atoms ist:

$$f_i = \mu \int_V V_i(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3r \quad (6.4)$$

Für eine ideale Übergitterstruktur, die aus N Bilagen besteht, ergibt sich für die Streuamplitude  $f(\vec{q})$ :

$$f(\vec{q}) = S(\vec{q}) * F(\vec{q}) \quad (6.5)$$

$S(\vec{q})$  ist die Interferenzfunktion des Übergitters.

$$S(\vec{q}) = \frac{\sin(Nq\Lambda/2)}{\sin(q\Lambda/2)} \quad (6.6)$$

$F(\vec{q})$  stellt den Strukturfaktor des Übergitters dar

$$F(\vec{q}) = f_A \frac{\sin(n_A q d_A / 2)}{\sin(q d_A / 2)} + f_B \exp(iq\Lambda/2) \frac{\sin(n_B q d_B / 2)}{\sin(q d_B / 2)} \quad (6.7)$$

Damit ergibt sich für die Streuintensität

$$I(\vec{q}) \propto |f(\vec{q})|^2 = |S(\vec{q})|^2 * |F(\vec{q})|^2 \quad (6.8)$$

$|S(\vec{q})|^2$  zeigt scharfe Maxima bei  $q = 2m\pi / \Lambda$  ( $m$ : ganze Zahl). Diese Maxima entsprechen der Bragg'schen Beugungsbedingung für die Überstruktur mit der Modulationswellenlänge  $\Lambda$ .  $|F(\vec{q})|^2$  zeigt relativ breite Maxima bei  $q = 0$  und bei  $q = mq_0$ , wobei  $q_0$  zwischen  $q_A = 2\pi / d_A$  und  $q_B = 2\pi / d_B$  liegt. Diese Maxima entsprechen den Bragg'schen Beugungsbedingungen für die Netzebenen der Einzelschichten des Übergitters. Beide Funktionen werden gefaltet, und man sieht im resultierenden Beugungsmuster, daß die „normalen“ Braggreflexe von Satellitenreflexen umgeben sind. Die Lage der Satellitenreflexe wird durch die Modulationswellenlänge  $\Lambda$  der Überstruktur gegeben. Der Abstand zweier benachbarter Satellitenreflexe beträgt  $\Delta q = 2\pi / \Lambda$ , oder in Beugungswinkeln entsprechend der  $\theta$ - $2\theta$  Geometrie ausgedrückt:

$$A = \frac{\lambda}{2 * |\sin \theta_x - \sin \theta_{x+1}|} \quad (6.9)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist. Mit dieser Formel läßt sich durch Messung der Satellitenreflexlage die Modulationswellenlänge der Multilage bestimmen. Bei ein und dem selben Überstruktursystem (Multilagensystem) stellt die Anzahl der gemessenen Satellitenreflexe ein grobes Maß für die Qualität der Überstruktur dar.

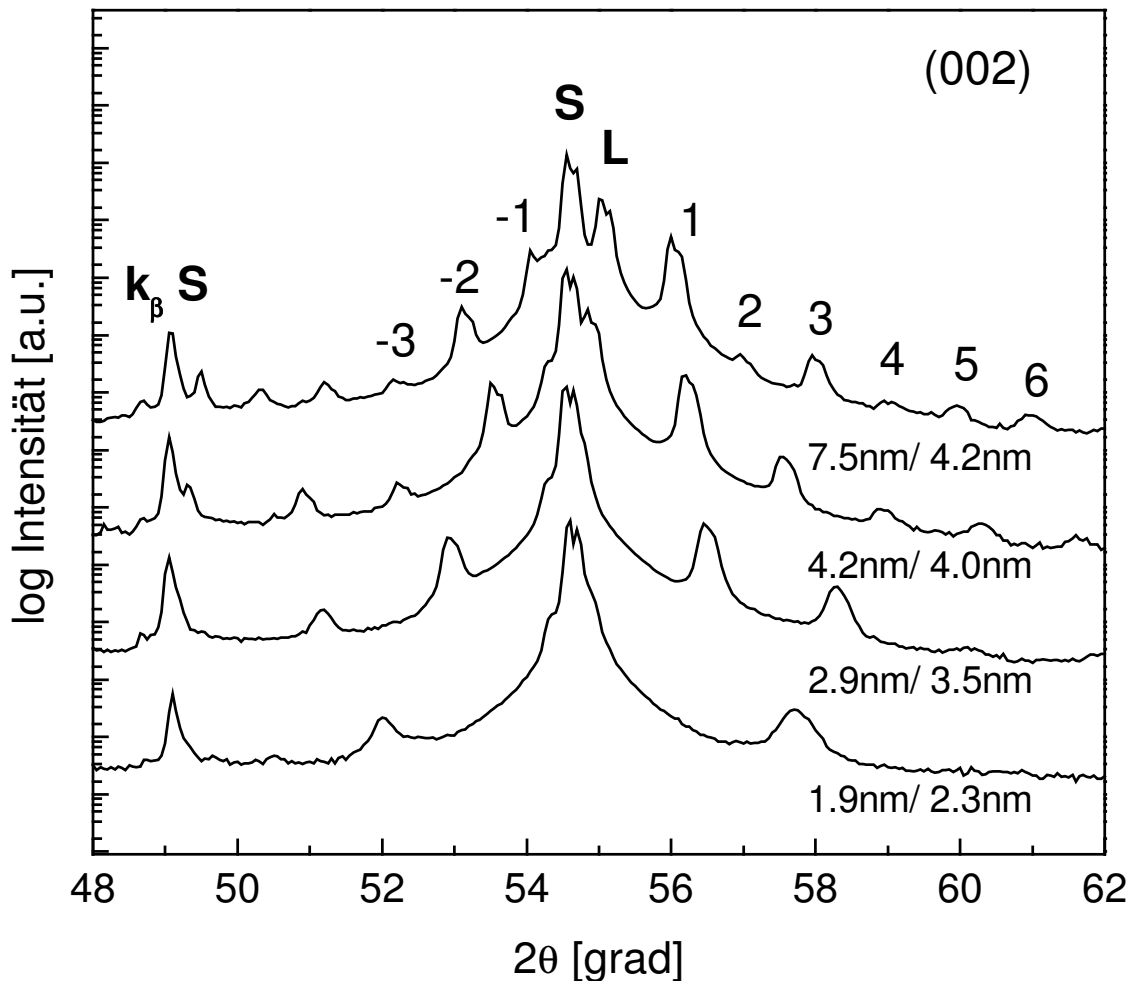


Abb.6.3: (002) - Reflex von Schicht **L** = (LSMO / STO)<sub>n</sub> auf STO(100)-Substrat **S**. Die Ordnung der Satellitenreflexe und die Einzelschichtdicken sind angegeben. Messungen zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Die hier gezeigten  $\theta$ - $2\theta$  Röntgenmessungen (Abb.6.3) wurden mit Co-Strahlung ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1.7889$  nm) in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Die Röntgenmessungen zeigen nur (001) - Reflexe, was auf eine gute out-of-plane Orientierung der Multilage hinweist. Es werden Satellitenreflexe bis zur 7ten Ordnung für Multilagen mit  $d_{\text{LSMO}} > 5$  nm beobachtet. Dies deutet auf eine wohl definierte Überstruktur mit relativ scharfen Grenzflächen zwischen den LSMO- und STO-Schichten hin.

Es wurde aus den Messungen die Modulationswellenlänge ( $\Lambda$ ) der jeweiligen Multilage bestimmt und über das Verhältnis der abgeschiedenen Pulszahlen an mehreren Multilagen die Depositionsraten von LSMO und STO abgeschätzt. Damit wurden die Einzellagendicken ermittelt, welche an einigen Proben anhand von TEM-Bildern überprüft wurden.

Es läßt sich eine Verschiebung des (002) - Schichthauptreflexes beobachten, die auf eine dickenabhängige Variation der mittleren out-of-plane Gitterkonstante  $c$  zurückzuführen ist.

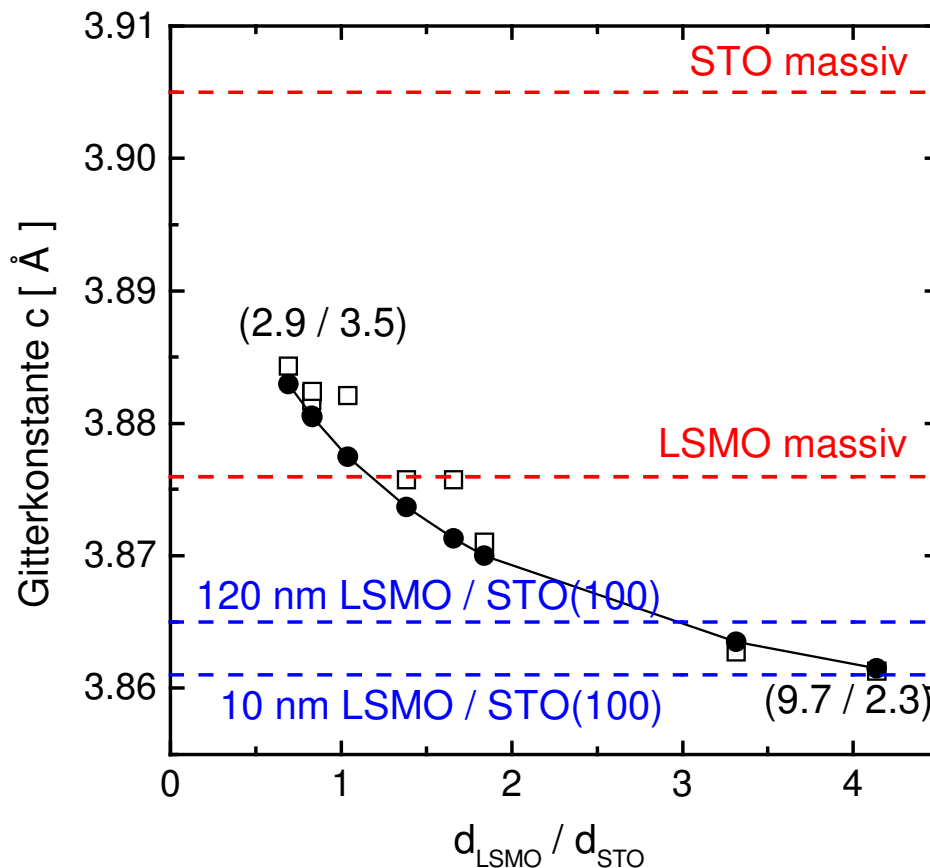


Abb.6.4: Mittlere Gitterkonstante senkrecht zur Schicht aufgetragen gegen  $d_{\text{LSMO}} / d_{\text{STO}}$ . Offene Quadrate entsprechen der aus den Messungen des (002) - Reflex bestimmten Gitterkonstanten. Punkte entsprechen berechneten Werten (durchgezogene Linie: Hilfslinie). Die pseudokubischen Gitterkonstanten von LSMO und STO, sowie  $c$ -Werte von LSMO-Einzelschichten sind zum Vergleich markiert (---).

Die beobachtete  $c$ -Gitterkonstante der Multilage,  $c = (c_{\text{LSMO}} * d_{\text{LSMO}} + c_{\text{STO}} * d_{\text{STO}}) / \Lambda$ , nimmt mit zunehmendem  $d_{\text{LSMO}} / d_{\text{STO}}$  Verhältnis (siehe Abb.6.4) ab. Die Gitterkonstanten  $c_{\text{LSMO}}$  und  $c_{\text{STO}}$  sind aus der gemessenen mittleren Gitterkonstante der Multilage nicht direkt bestimmbar. Es wurde zum Vergleich der theoretische Wert von  $c$  für den Extremfall errechnet, daß LSMO stark verspannt ist ( $c_{\text{LSMO}} = 3.861$  nm, entsprechend der 10 nm dicken Einzelschicht) und die STO-Lagen unverspannt bleiben ( $c_{\text{STO}} = 3.905$  nm). Vergleicht man den berechneten  $c$ -Wert mit dem gemessenen (Abb.6.4), so ist für ein Verhältnis  $d_{\text{LSMO}} / d_{\text{STO}} \leq 2$  ein reduzierter Spannungszustand

in den LSMO Schichten nachweisbar, erkennbar an der größeren gemessenen Gitterkonstanten. (Diese kann nur durch Abnahme der Dehnung der LSMO-Lagen oder durch Kompression des STO zustande kommen.)

#### 4.1.2 Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden einige Multilagenproben (Reihe A  $d_{\text{LSMO}} \approx d_{\text{STO}}$ ) mit HRTEM von K. Vogel (*Institut für Angewandte Physik, TU Dresden*) untersucht.

Die Abbildungen 6.5.1 bis 6.5.3 zeigen TEM Aufnahmen einer (LSMO / STO)<sub>10</sub>-Multilage mit einer Modulationswellenlänge  $\lambda = 21.4$  nm und einer Dicke  $d_{\text{total}} = 225$  nm.

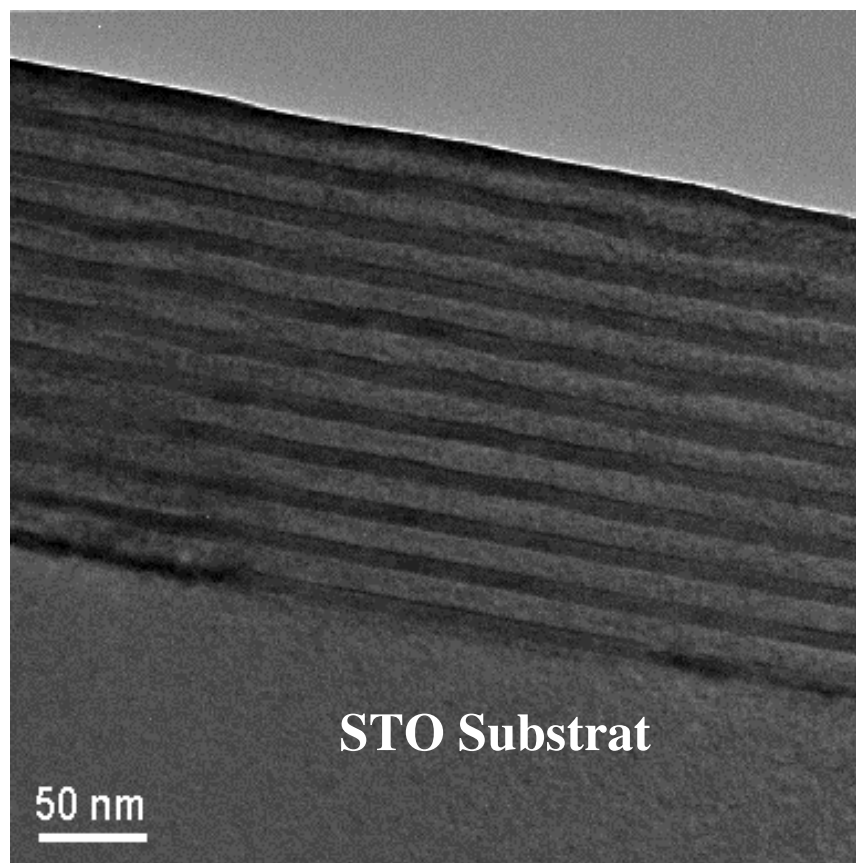


Abb.6.5.1: TEM-Übersichtsaufnahme (LSMO / STO)<sub>10</sub> mit  $\lambda = 21.4$  nm

In der Übersichtsaufnahme (Abb.6.5.1) ist zu sehen, daß alle Einzelschichten der Multilage planar zur Substratoberfläche gewachsen sind.

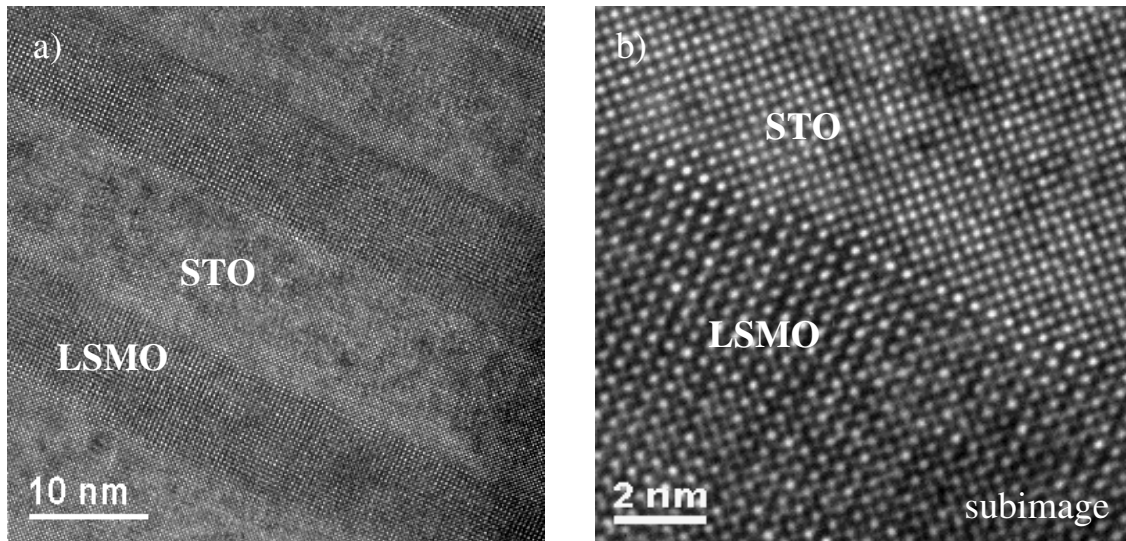


Abb.6.5.2: HRTEM-Bilder  $(\text{LSMO} / \text{STO})_{10}$  mit  $\lambda = 21.4 \text{ nm}$

Die Bilder 6.5.2.a und b mit höherer Auflösung lassen ein kohärentes Schichtwachstum mit relativ glatten Grenzflächen zwischen den Einzelschichten erkennen. Gitterdefekte wie Versetzungen oder fehlorientierte Bereiche wurden im untersuchten Probenbereich nicht beobachtet.

Abb.6.6.1 zeigt zum Vergleich eine  $(\text{LSMO} / \text{STO})_{20}$ -Multilage mit einer geringeren Modulationswellenlänge von  $\lambda = 6.3 \text{ nm}$  und  $d_{\text{total}} = 132 \text{ nm}$ .

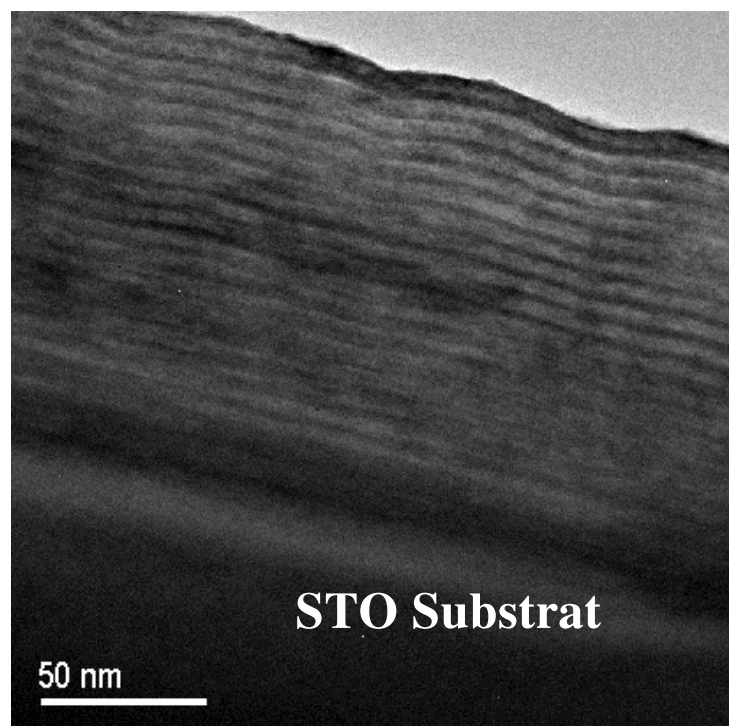


Abb.6.6.1: TEM-Übersichtsaufnahme  $(\text{LSMO} / \text{STO})_{20}$  mit  $\lambda = 6.3 \text{ nm}$



Hier zeigt sich in der Übersichtsaufnahme (Abb.6.6.1), daß eine Modulation der Schichtdicke in Form einer Aufwellung vorliegt. Die Hochauflösungsbilder 6.6.2.a und b lassen aber weiterhin ein kohärentes Wachstum der Schichten im gesamten Multilagenstapel, trotz der welligen Struktur in den oberen Lagen, erkennen.

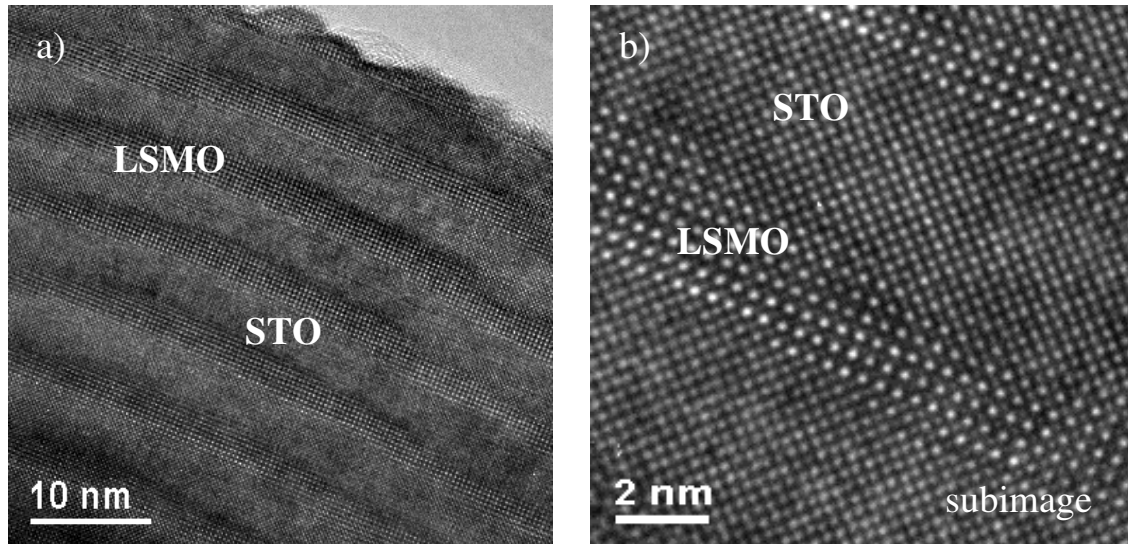


Abb.6.6.2: HRTEM-Aufnahmen (LSMO/STO)<sub>20</sub> mit  $\lambda = 6.3$  nm

Die folgenden Bilder Abb.6.7.1 - 6.7.3 zeigen Aufnahmen an einer (LSMO/STO)<sub>20</sub> Multilage mit einer sehr kleinen Modulationswellenlänge,  $\lambda = 4.1$  nm und  $d_{\text{total}} = 86$  nm.

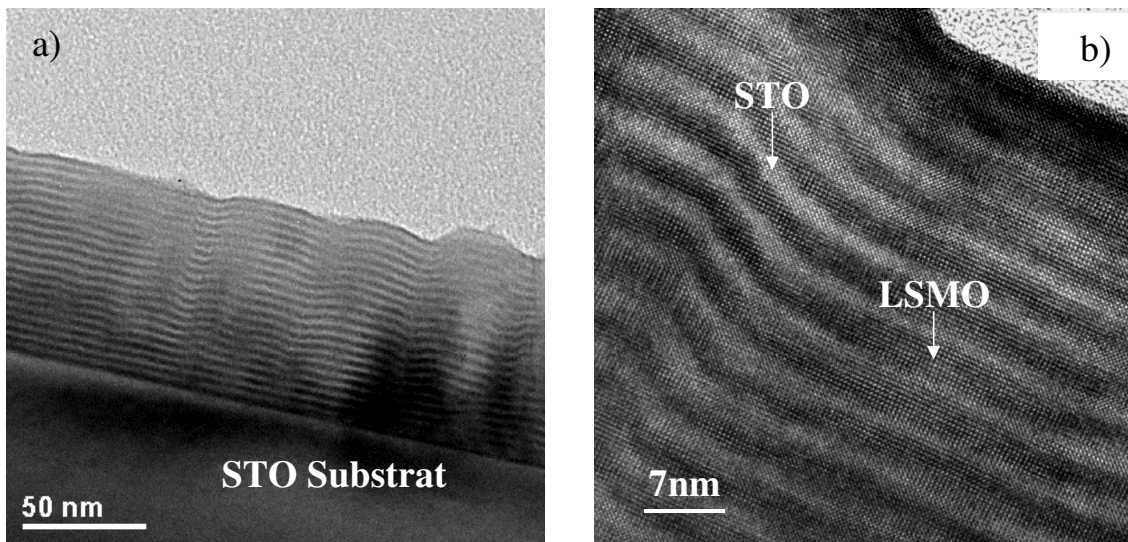


Abb.6.7.1: a) TEM-Übersichtsaufnahme (LSMO/STO)<sub>20</sub> mit  $\lambda = 4.1$  nm; b) Detailaufnahme einer Aufwellung des Schichtstapels

In Bild 6.7.1 ist, im Vergleich zu Bild 6.6.1, ein Fortschreiten der dickenabhängigen Modulation der Morphologie zu beobachten. In Bild 6.7.1.b ist eine solche Aufwellung

hochaufgelöst zu sehen. Es sind in diesem Gebiet keine Defekte, wie z.B. Versetzungen, zu beobachten. Die Bilder 6.7.2.a und b zeigen, daß die Schichten weiterhin kohärent gewachsen und in der Nähe des Substrates auch noch planar sind (bis ca.  $n \leq 6$ ).

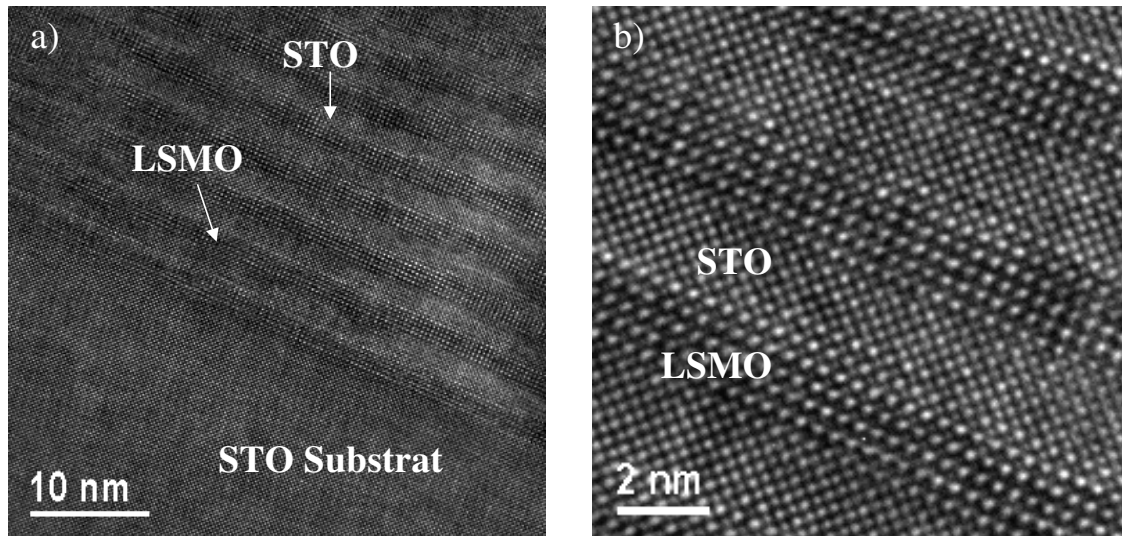


Abb.6.7.2: HRTEM-Aufnahmen  $(\text{LSMO} / \text{STO})_{20}$  mit  $\lambda = 4.1 \text{ nm}$

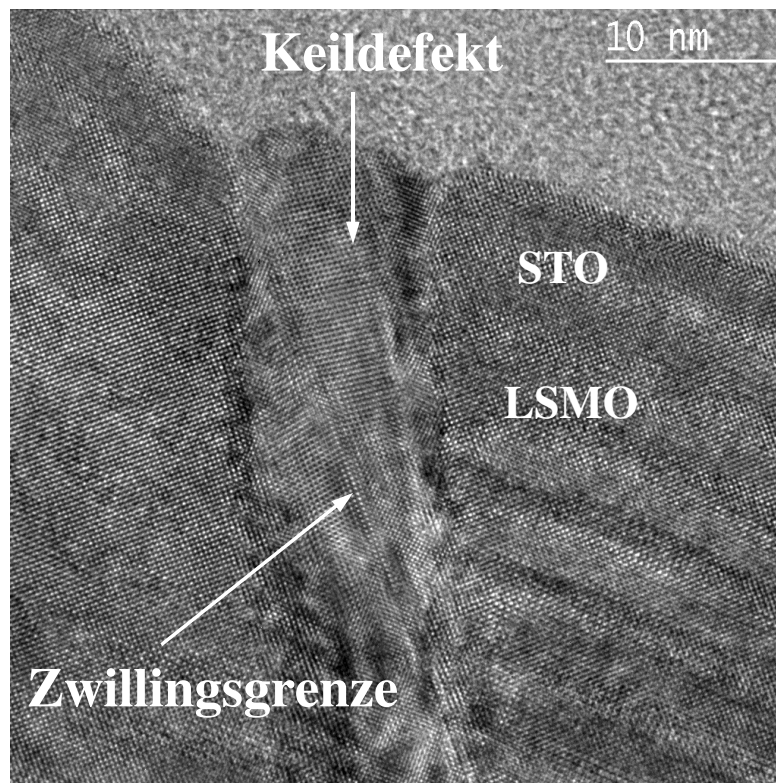


Abb.6.7.3: Keilförmiger Defekt mit Zwillingsgrenze in  $(\text{LSMO} / \text{STO})_{20}$  mit  $\lambda = 4.1 \text{ nm}$

In Bild 6.7.3 ist ein keilförmiger Defekt zu erkennen, der auch eine Zwillingskorngrenze enthält. Dies ist die einzige Beobachtung fehlorientierter Kristallbereiche in den untersuchten  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen. Der Einbau von Defekten dient in der Regel

dem Abbau mechanischer Spannungen in der Schicht. Es werden jedoch in keiner der Proben Versetzungen gefunden, die typisch für mechanische Spannungen sind. Das resultiert wahrscheinlich daraus, daß mechanische Spannungen in Multilagensystemen reduziert werden, wenn die Schichten A und B alternierend Zug- oder Druckspannung entsprechend der Gitterfehlpassung aufweisen, wie das im hier untersuchten System (LSMO / STO)<sub>n</sub> der Fall ist. Ferner setzt die Entstehung von Versetzungen erst ab einer kritischen Dicke der Schicht ein [Hou90; Hir90]. In den hier untersuchten Multilagen überschreitet jedoch nur die Gesamtdicke des Multilagenstapels diesen Wert (LSMO / STO(100): 30 nm bis 60 nm, siehe Kap.5.2, [Wie99; Leb99]) um ein Mehrfaches und nicht die einzelnen Schichten im Stapel selber.

Die laterale Wellenlänge der beobachteten Modulation der Schichtdicke in den Proben mit kleinem  $\lambda$  beträgt ca. 50 nm. Offenbar nimmt die Amplitude der Modulation mit abnehmendem  $\lambda$  zu, sowie mit der Anzahl der Einzellagen im Multilagenstapel. Das Auftreten dieser Modulation wird nach [Sri97; Shi00a; Shi00b] wie folgt qualitativ interpretiert:

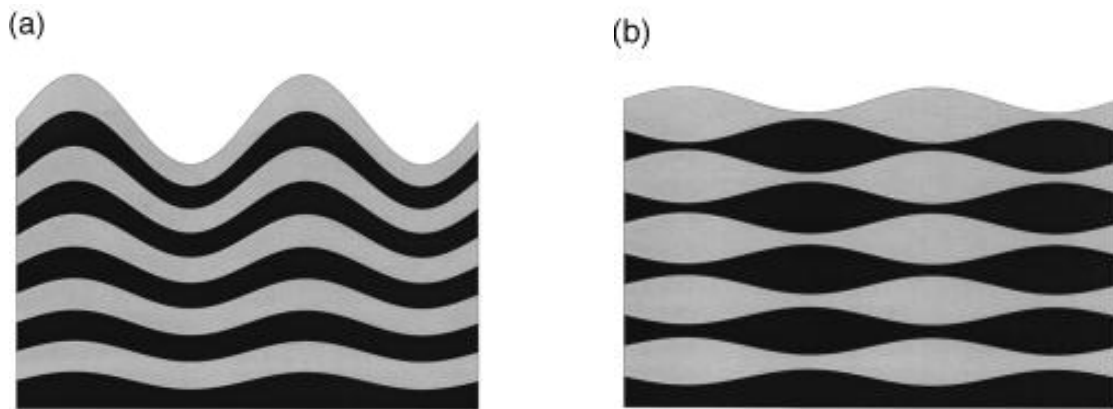


Abb.6.8: Multilagenmorphologie hervorgerufen durch a) „in-phase“ Wachstum und b) „out-of-phase“ Wachstum [Shi00a]

Es ist bekannt, daß dünne Schichten zur Ausbildung einer rauheren Oberfläche neigen können, um dadurch einen Teil der mechanischen Spannung infolge der Gitterfehlpassung zum Substrat elastisch abzubauen (spannungsinduzierte Aufrauhung) [Ter94]. Beim heteroepitaktischen Wachstum von Multilagen tritt ein ähnlicher Effekt auf, der sich in einer regelmäßigen Modulation der Schichtdicken beider Komponenten äußert. Shilkrot et al. [Shi00a, Shi00b] haben für alternierende Multilagen unter einigen Annahmen (keine chemische Veränderung der Komponenten, nur Oberflächendiffusion des auftreffenden Materials bei der Deposition, ähnliche Wachstumsraten der Komponenten etc.) die Entwicklung des Oberflächenprofils des Schichtstapels während der Deposition betrachtet. Es treten abhängig von den Wachstumsbedingungen (Depositionsrate, Substrattemperatur usw.) und der typischen Einzelschichtdicke mehrere Modulationstypen auf. Der „in-phase“-Typ ist durch gleichphasige lokale Zu- oder Abnahme der Einzelschichtdicken der Komponenten gekennzeichnet (Abb.6.8.a). Beim „out-of-phase“-Typ ist die lokale Dickenabnahme der einen Komponente mit einer Di-

ckenzunahme der anderen verbunden (Abb.6.8.b). In beiden Fällen nimmt die Amplitude der Modulation mit wachsender Gesamtdicke der Multilagen zu. Ein dritter Modulationstyp, das „stabile Wachstum“, ist hingegen durch das Abklingen von Störungen und gleichmäßige, planare Einzelschichten gekennzeichnet. Dieser Wachstumstyp ist technologisch anstrebenswert, um die Rauigkeit gering zu halten. In Abb.6.9 ist ein repräsentatives Stabilitätsdiagramm nach [Shi00a] mit den auftretenden Typen angegeben. Bei zunehmender Wachstumstemperatur würde man sich durch erhöhte Oberflächendiffusion in dem Diagramm nach rechts bewegen.

Es findet im untersuchten System  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n / \text{STO}(100)$  bei Proben mit kleiner Modulationswellenlänge  $\Lambda$  eine fortschreitende Aufwellung des Multilagenstapels gemäß des „in-phase“ Wachstums statt (vgl. Abb.6.6.1 und 6.7.1.a). Allerdings wächst die Amplitude der Aufwellung mit sinkender Modulationswellenlänge  $\Lambda$  (sinkender Schichtdicke). Damit ergibt sich ein andersartiges Verhalten als das modellierte in Abb.6.9, das für kleine Schichtdicken eine „out-of-phase“ Modulation vorhersagt. Die Modellrechnung wurde jedoch für ein chemisch einfacheres System mit viel weniger Freiheitsgraden durchgeführt, so daß ein im Detail abweichendes Verhalten der hier untersuchten Multilagen nicht überraschend ist.

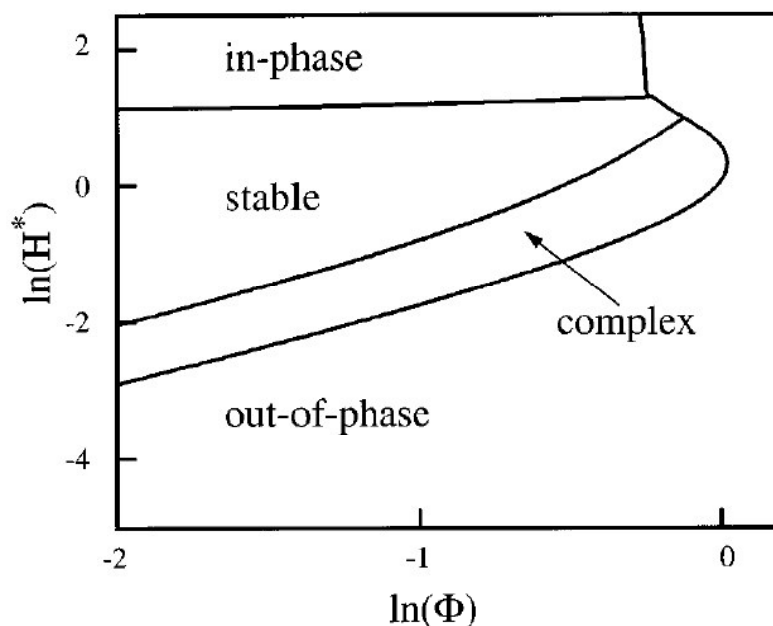


Abb.6.9: Stabilitätsdiagramm für Multilagenwachstum [Shi00b], ( $H^*$  - Dicke der Einzelschicht (dimensionslos),  $\Phi$  - Wachstumskoeffizient, abhängig von Depositionsrate und Oberflächendiffusion)

Die Probe mit  $\Lambda = 21.4$  nm zeigt keine Aufwellung und wächst offenbar in einem stabilen Wachstumsmodus, der, da alle Proben mit den gleichen Depositionsparametern hergestellt wurden, hauptsächlich von der Dicke der Einzelschichten abzuhängen scheint.

Das untersuchte System  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n / \text{STO}(100)$  besitzt im Gegensatz zum von Shilkrot et al. [Shi00b] theoretisch betrachteten System viel mehr Freiheitsgrade, die Einfluß auf das Schichtwachstum haben. In LSMO kann es zu einer Umverteilung der

Lanthan- und Stronthiumionen auf den A-Gitterplätzen kommen, d.h. La und Sr wären nicht mehr statistisch auf diesen verteilt, sondern gemäß ihres unterschiedlichen Ionenradius ( $r_{\text{La}^{3+}} < r_{\text{Sr}^{2+}}$ ) auf den energetisch günstigen Plätzen zur Spannungsreduktion in der Schicht. Weiterhin können auch Sauerstoffleerstellen in das Perowskitgitter eingebaut werden. Außerdem ist das LSMO nicht wirklich kubisch (sondern rhomboedrisch,  $R\bar{3}c$ ) und kann durch verschiedene Orientierungen der Elementarzelle Spannung abbauen.

Durch eine geeignete Wahl der Depositionsparameter (Wachstumsrate und Schichtdicke) sollte es möglich sein, das Maß der Aufwellung zu beeinflussen [Shi00a]. Um unter den bisher gewählten Depositionsbedingungen möglichst planare Einzelschichten zu erhalten, sollte man deren Anzahl auf  $n \leq 6$  beschränken.

## 6.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften

Messungen zu den elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Multilagenreihen A-C wurden in einem SQUID - Magnetometer und in einem Kryostaten mit supraleitendem Magneten durchgeführt. Die Meßergebnisse der einzelnen Reihen wurden untereinander sowie mit den Ergebnissen dünner LSMO / STO(100)-Schichten (siehe Kap.5.2) verglichen.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ist in Abb.6.10.a für ausgewählte Multilagen dargestellt. Alle Proben zeigen einen ferromagnetischen Übergang. Die Curie-Temperatur  $T_C$  sinkt von 355 K bei  $d_{\text{LSMO}} = 10$  nm auf 300 K bei  $d_{\text{LSMO}} \sim 3$  nm, gefolgt von einem stärkeren  $T_C$ -Abfall auf ca. 160 K bei  $d_{\text{LSMO}} \sim 1.9$  nm (Abb.6.10.b).

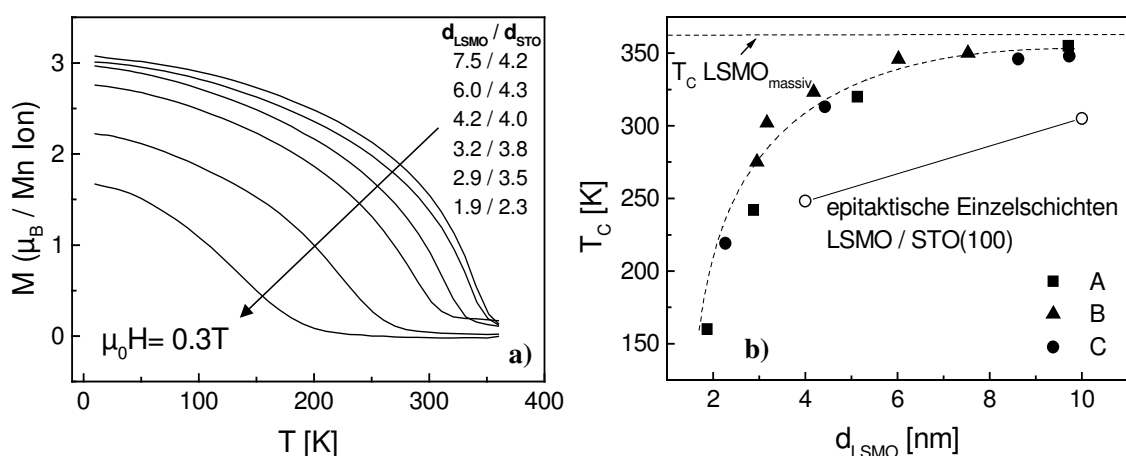


Abb.6.10: a) Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ausgewählter  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen,  $d_{\text{LSMO}} / d_{\text{STO}}$  gibt die Einzelschichtdicken in nm an. b) Abhängigkeit der Curie-Temperatur  $T_C$  von der Dicke der LSMO-Schicht in den  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen der drei Probenreihen A bis C. Zum Vergleich sind die Werte von epitaktischen LSMO-Einzelschichten und LSMO-Massivmaterial angegeben

Ferner ist in Abb.6.10.b zu erkennen, daß die Dicke der STO-Zwischenschicht keine signifikante Rolle spielt, d.h. es konnte kein systematischer Einfluß der Zwischenschichtdicke (d.h. der Probenreihe A, B oder C) auf die Curie-Temperatur  $T_C$  festgestellt werden [Sah02]. Alle gemessenen  $T_C$ -Werte der drei Probenreihen liegen unabhängig vom unterschiedlichen  $d_{\text{STO}}$  im Rahmen der Streuung der Werte auf einer Kurve. Dies ist beispielsweise an den Proben (9.7 nm LSMO / 11.7 nm STO) und (9.7 nm LSMO / 2.3 nm STO) zu sehen, welche beide ein  $T_C$  von ca. 355 K haben. Das bedeutet, daß in den untersuchten Proben keine systematische Spannungsänderung in den LSMO-Lagen durch die variierte Zwischenschichtdicke erreicht wurde. Zum Vergleich sind ebenfalls in Abb.6.10.b die Curie-Temperaturen einer 4 nm und einer 10 nm dicken epitaktischen LSMO / STO(100) Einzelschicht (siehe Kap.5.2) aufgetragen. Diese liegen deutlich unter den  $T_C$ -Werten der Multilagen mit ähnlichen Einzelschichtdicken des LSMO. Daraus läßt sich auf einen reduzierten Spannungszustand des LSMO innerhalb des Multilagenstapels im Vergleich zu LSMO-Einzelschichten schließen (im Einklang mit der Zunahme der  $c$ -Gitterkonstanten und den Dickenmodulationen des Multilagenstapels, Kap.6.1.1 und Kap.6.1.2).

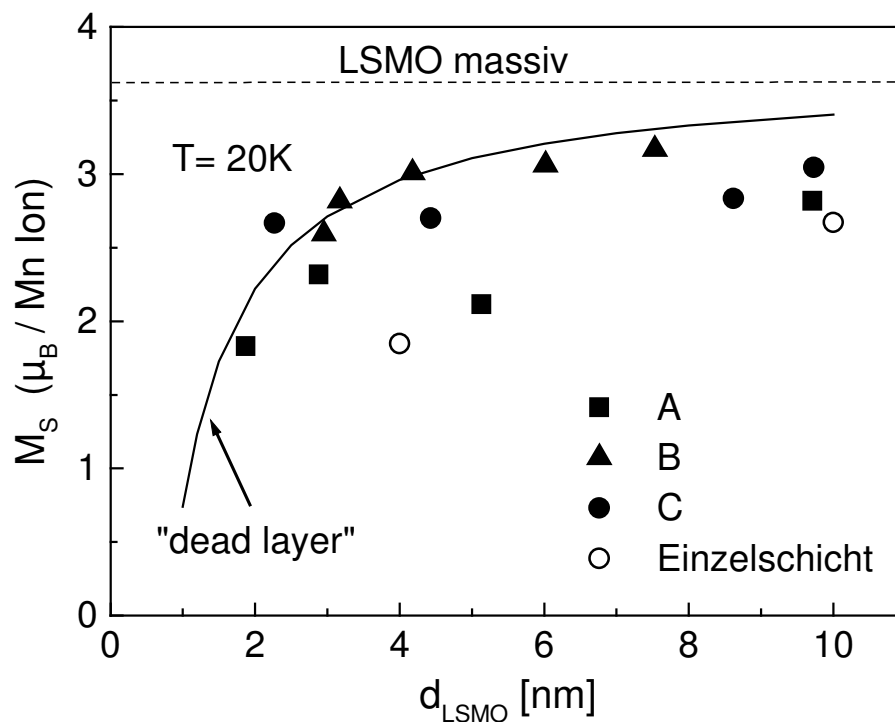


Abb.6.11: Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung  $M_S$  von der Dicke der LSMO-Schicht  $d_{\text{LSMO}}$  in den  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen der Probenreihen A bis C; Werte für LSMO-Massivmaterial und epitaktische LSMO-Einzelschichten auf STO(100) sind z. Vgl. ebenfalls angegeben. Die Kurve „dead layer“ entspricht dem Verhalten bei je einer Elementarzelle ohne Magnetisierung an den Grenzflächen der Manganatlagen.

In Abb.6.11 ist die spontane Magnetisierung  $M_S$  in Abhängigkeit von der LSMO-Dicke  $d_{\text{LSMO}}$  aufgetragen. Hier spiegelt sich die Reduzierung der magnetischen Ordnung mit verringertem  $d_{\text{LSMO}}$  in einem Abfall von  $M_S$  wieder. Die spontane Magnetisierung sinkt

zwischen 10 nm und 2 nm etwa von  $3.17 \mu_B / \text{Mn-Atom}$  auf  $1.8 \mu_B / \text{Mn-Atom}$ . Dabei fällt eine beträchtliche Streuung der Magnetisierungswerte auf, die keine klare Abhängigkeit  $M_S(d_{\text{LSMO}})$  zu ermitteln gestattet. Außerdem ist schon bei den dickeren Schichten (10 nm) eine deutliche Verringerung gegenüber dem Idealwert ( $3.7 \mu_B / \text{Mn-Atom}$ ) der Magnetisierung zu verzeichnen. Die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung  $M_S$  von  $d_{\text{LSMO}}$  für sehr dünne Schichten wurde in der Literatur oft anhand des Modells der sogenannten „magnetically dead layer“ (nichtmagnetische Schicht) an Grenz- bzw. Oberflächen der Manganatschichten diskutiert [Sun99; Bla99; Bib01]. Die durchgezogene Kurve in Abb.6.11 ist für den Fall „dead layer“ der Dicke einer Elementarzelle berechnet, jedoch scheint der beobachtete allmähliche Abfall der Magnetisierung bei den untersuchten Schichtdicken  $10 \text{ nm} \geq d_{\text{LSMO}} \geq 1.9 \text{ nm}$  (etwa fünf Elementarzellen) dieses Modell nicht zu bestätigen. Wie in Kap.6.3 diskutiert, ist offenbar die geringe Schichtdicke selbst wichtiger für die Abnahme der magnetischen Ordnung, als der Grenzflächeneinfluß. Hinsichtlich der Interdiffusion an den Grenzflächen kann geschlossen werden, daß sie vergleichsweise gering sein muß, auch da die  $T_C$ -Werte sehr dünner Schichten (3 nm) noch relativ hoch sind. Da es keinen wesentlichen Einfluß der Zwischenschichtdicke  $d_{\text{STO}} \geq 2.5 \text{ nm}$  gibt, scheint die magnetische Kopplung durch die SrTiO<sub>3</sub>-Schichten ebenfalls gering zu sein.

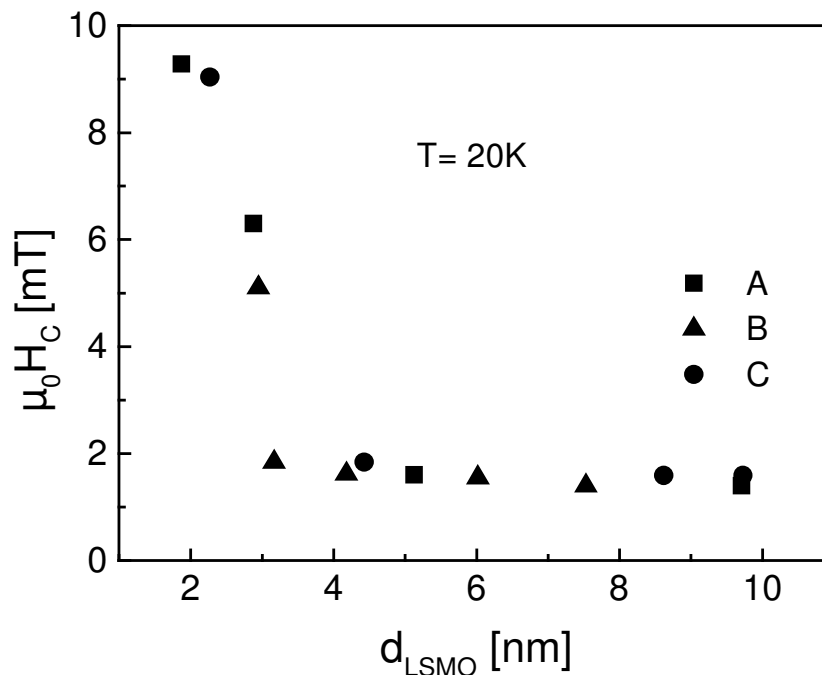


Abb.6.12: Koerzitivfeld  $H_c$  bei 20 K der (LSMO / STO)<sub>n</sub>-Multilagen in Abhängigkeit von der Einzelschichtdicke  $d_{\text{LSMO}}$  des LSMO

In Abb.6.12 ist das Koerzitivfeld  $H_C$  über  $d_{\text{LSMO}}$  aufgetragen, wobei sich hier eine klare Abhängigkeit ergibt. Während alle Multilagen mit dickeren LSMO-Schichten Werte von 1.5 bis 2 mT aufweisen, steigt  $H_C$  bei  $d \approx 3 \text{ nm}$  plötzlich auf  $\mu_0 H_C \approx 9 \text{ mT}$  (für  $d_{\text{LSMO}} = 1.9 \text{ nm}$ ) an. Ein solcher Anstieg des Koerzitivfeldes wird auch bei inhomogenen ferromagnetischen Systemen beobachtet, von Ju und Sohn [Ju97] wird ein solches

Verhalten bei sauerstoffdefizitären Manganaten durch die Bildung von ferromagnetischen Clustern in einer nichtferromagnetischen Matrix erklärt. Der Zerfall der Manganatlagen in ferromagnetische Cluster ist bei ultradünnen Schichten durchaus möglich, wobei zu klären bleibt, ob ein struktureller oder nur ein „magnetischer“ Zerfall der Schichten stattfindet. Der zweite Fall würde der magnetischen / elektronischen Phasenseparation entsprechen. Die HRTEM-Aufnahmen sprechen für den Fall der Phasenseparation, da in keinem Bild diskontinuierliche Lagen gefunden wurden.

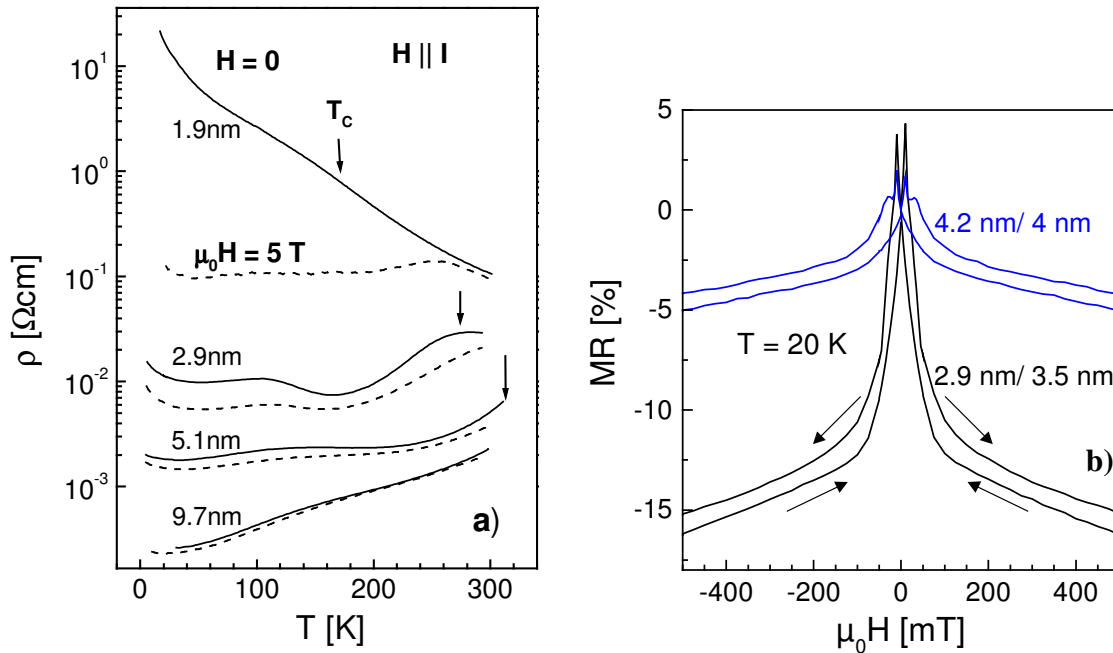


Abb.6.13: a) Spezifischer Widerstand ausgewählter  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$  Multilagen in Abhängigkeit von der Temperatur bei  $H = 0$  (durchgezogene Linie) und 5 T (gestrichelte Linie). Die LSMO-Schichtdicke ist an den Kurven angegeben. Pfeile markieren die Curie-Temperatur, welche aus magnetischen Messungen bestimmt wurde. b) in-plane Magnetowiderstand  $\text{MR} = [\text{R}(H) - \text{R}(0)] / \text{R}(0)$  über dem longitudinalen Magnetfeld für zwei der  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen (Schichtdicken sind an der Kurve angegeben). Die Peaks liegen nahe dem Koerzitivfeld.

Widerstandsmessungen mit longitudinalem Magnetfeld  $H \parallel I$  in der Schichtebene zeigen eine starke Zunahme des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  mit sinkender Schichtdicke  $d_{\text{LSMO}}$  (Abb.6.13.a). In den Multilagen mit  $d_{\text{LSMO}} = 9.7 \text{ nm}$  entspricht die metallische Leitfähigkeit im ferromagnetischen Zustand etwa der gewöhnlich an epitaktischen Einzelschichten oder Einkristallen gemessenen [Coe99]. Die Multilagen zeigen einen Metall-Isolator-Übergang bei  $T_{\text{MI}}$  nahe der Curie-Temperatur  $T_{\text{C}}$  bis zu einer Dicke von  $d_{\text{LSMO}} = 2.8 \text{ nm}$ . Diese  $T_{\text{MI}} - T_{\text{C}}$  Beziehung gilt nicht mehr für  $d_{\text{LSMO}} \approx 2.3 \text{ nm}$ , dort ist  $T_{\text{MI}} \ll T_{\text{C}}$ . Die Probe mit  $d_{\text{LSMO}} = 1.9 \text{ nm}$  ist isolierend bis zu tiefen Temperaturen (Abb.6.13.a). Entsprechend der oben angeführten Hypothese der Separation der ultradünnen Schichten in ferromagnetische Cluster in einer nichtferromagnetischen Matrix würde der elektrische Transport stark inhomogen sein und entlang perkolativer Pfade



stattfinden. Dies würde den starken Widerstandsanstieg und die Entkopplung des Metall-Isolator-Übergangs von der Curie-Temperatur  $T_C$  mit sinkender LSMO-Einzeldicke erklären. Das isolierende Verhalten der Probe mit  $d = 1.9$  nm (bei  $H = 0$ ) resultiert danach wahrscheinlich aus dem Verlust der Perkolation zwischen den metallischen Clustern in der Schicht. Im Magnetfeld von 5 T zeigt diese Probe jedoch wieder ein „metallartiges“ Verhalten  $\rho(T)$ , d.h. das Wiederauftreten des metallischen Zustands wird einem vom Magnetfeld induzierten Wachstum der metallischen Cluster zugeschrieben. (Dieses Clusterwachstum bei Anlegen eines Magnetfeldes wurde durch STM-Untersuchungen von Fäth et al. [Fät99] an  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  direkt nachgewiesen).

Bei der Untersuchung des Magnetowiderstands  $MR(H)$  der Multilagen zeigte sich ebenfalls ein starker Einfluß von  $d_{\text{LSMO}}$  (Abb.6.13.b). Die Multilagen mit  $d_{\text{LSMO}} \approx 10$  nm zeigen unterhalb von  $T_C = 355$  K nur einen sehr geringen negativen Magnetowiderstand. Dieser erhöht sich stetig mit sinkender LSMO-Dicke. Bei  $d_{\text{LSMO}} < 5$  nm tritt ein ausgeprägter Niederfeld-Magnetowiderstand mit Maxima des Widerstandes  $R(H)$  nahe dem Koerzitivfeld  $H_C$  der Proben auf, wie er sonst in polykristallinem Material mit unterschiedlicher Kornorientierung beobachtet wird. Dies könnte durch Streuung an engen Domänenwänden in den ultradünnen Lagen verursacht sein. Wahrscheinlicher ist jedoch der spinpolarisierte Transport zwischen magnetisch entkoppelten ferromagnetischen Clustern entsprechend einer beginnenden Phasenseparation. Sowohl die Feld- als auch die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ähnelt dem Verhalten von polykristallinen Manganaten dominierenden Korngrenzenwiderstand [Coe99; Hwa96].

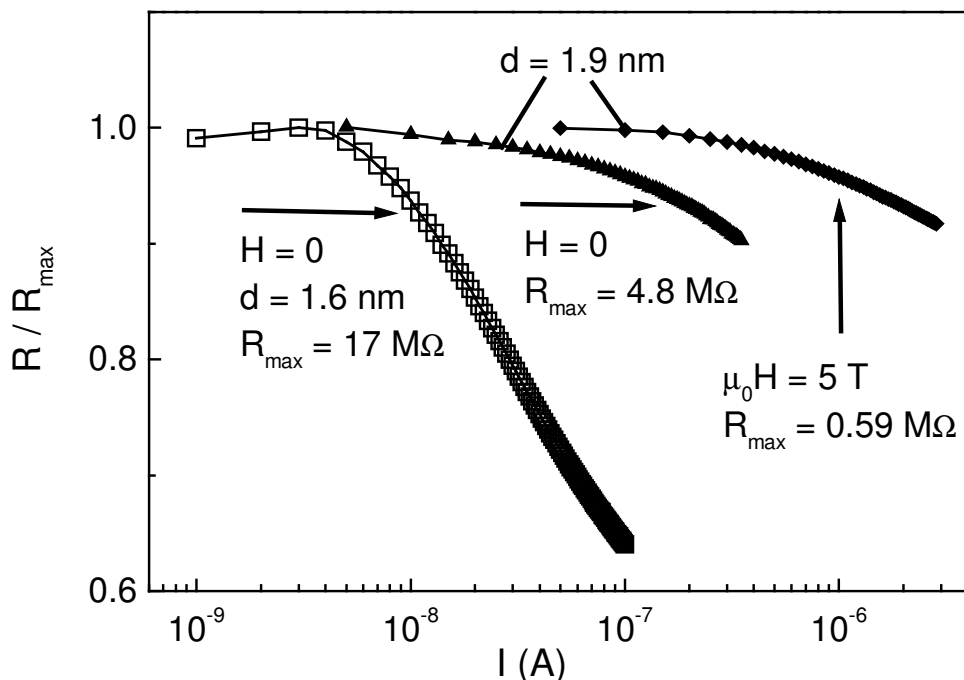


Abb.6.14: Widerstand über dem angelegten Gleichstrom von  $(\text{LSMO}/\text{STO})_n$ -Multilagen mit  $d_{\text{LSMO}} = 1.6$  nm bzw. 1.9 nm; das Magnetfeld ist parallel zum Strom in der Schichtebene.

Messungen des Widerstandes der dünnen isolierenden LSMO-Multilagen in Abhängigkeit vom Strom (Abb.6.14) zeigen einen Widerstandsabfall mit steigendem Strom. Das

elektrische Feld zwischen den Stromkontakten betrug nur etwa  $10^3 \text{ Vm}^{-1}$ . Der nichtlineare Transport ist für die dünnste Probe am ausgeprägtesten. Das Phänomen der durch Strom oder ein elektrisches Feld induzierten Leitfähigkeit ist bei einigen isolierenden Manganaten bekannt, bei denen eine auftretende Ladungsordnung lokal durch das Feld aufgelöst wird (erstmalig beobachtet in [Asa97]). Die in unseren Proben beobachtete biasinduzierte Leitfähigkeit kann daher zwei verschiedene Ursachen haben: Entweder die Stromabhängigkeit des Tunnelwiderstands zwischen den metallischen Clustern, oder eine lokale Transformation der isolierenden in eine metallische Phase (siehe auch [Pad01]).

Es scheint, daß in allen  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen das Elektronentunneln durch die STO-Zwischenlagen nur einen untergeordneten Einfluß auf den parallel zur Schichtebene gemessenen Widerstand oder Magnetowiderstand hat.

### 6.3 „Finite-size-scaling“ Modell

Die Untersuchung des *finite-size* Effektes, d.h. der Wirkung der begrenzten Ausdehnung der Probe in einer Raumrichtung, auf die magnetische Ordnung in ultradünnen Schichten ist schon lange Zeit Gegenstand theoretischer Arbeiten [Fis72; Bin74]. Mit der Entwicklung von Abscheidetechniken für dünne epitaktische Schichten ist dieses Gebiet auch für experimentelle Arbeiten zugänglich geworden.

So wird bei dünnen ferromagnetischen Schichten in der Regel beobachtet, daß die Curie-Temperatur mit sinkender Schichtdicke abnimmt. Dies wird qualitativ durch die abnehmende Anzahl magnetischer Nachbaratome erklärt. Quantitativ wird die Abnahme der Curie-Temperatur  $T_C$  mit einem Finite-size-scaling Modell beschrieben [Fis72; Zha01; Hen98]:

$$\frac{T_C(\infty) - T_C(N)}{T_C(\infty)} = \left( \frac{N_0}{N} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (6.10)$$

Dabei bezeichnet  $N$  die Anzahl der Monolagen der Schicht,  $T_C(\infty)$  die Curie-Temperatur bei großer Schichtdicke ( $N \rightarrow \infty$ ),  $T_C(N)$  - Curie-Temperatur einer  $N$  Monolagen dicken Schicht,  $N_0$  die kritische Schichtdicke, bei der  $T_C = 0$  ist und  $\nu$  den kritischen Exponenten. (Allerdings gilt die Formel nur im Schichtdickenbereich  $N \gg N_0$ .)

Die Abnahme der Curie-Temperatur wurde mehrfach bei dünnen Lanthanmanganatschichten beobachtet [Zie02; Mül02], wobei neben dem *finite-size* Effekt die epitaktische Verspannung der Schichten eine weitere, meist gleichzeitig vorliegende Ursache der  $T_C$ -Verringerung darstellt (siehe Kap.5). In der Regel betrachten frühere Arbeiten den *finite-size* Effekt gar nicht.

Die in dieser Arbeit untersuchten  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen und dünnen  $\text{LCMO} / \text{NGO}(110)$ -Schichten zeigen ebenfalls ein Verhalten, das durch „finite size

scaling“ beschrieben werden kann (Abb.6.15). Es werden aber bei den hier diskutierten Proben ein geringeres  $\nu$  und höhere kritische Schichtdicken  $N_0$  ermittelt, als von Ziese et al. [Zie02] für LCMO-Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) oder  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  (LSAT) ( $\nu = 1, N_0 = 1.5$ ).

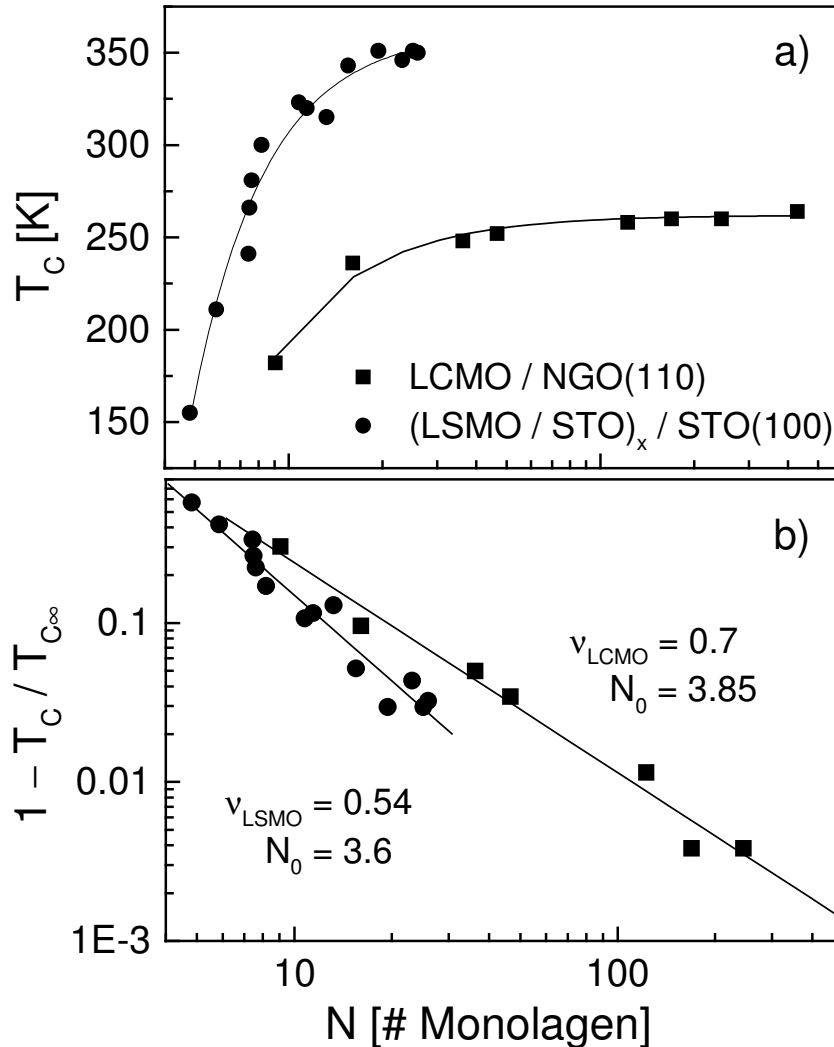


Abb.6.15: a) Curie-Temperatur und b) reduzierte Curie-Temperatur als Funktion der Anzahl der Monolagen von LSMO bzw. LCMO; durchgezogene Linien entsprechen der Fitkurve  $1 - T_C / T_{C^\infty} = (N_0 / N)^{1/\nu}$ .

Dies kann mit dem mechanischen Spannungszustand der Schichten zusammenhängen. Die LCMO / NGO(110)-Proben sind nahezu unverspannt und ergeben einen kritischen Exponenten von  $\nu = 0.7$ , der dem auch an verschiedenen ferromagnetischen Metallschichten gemessenen entspricht [Gra93]. Die  $(\text{LSMO} / \text{STO})_n$ -Multilagen haben einen noch niedrigeren Wert von  $\nu = 0.54$ , sind jedoch nicht spannungsfrei.

## 6.4 Zusammenfassung

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  wurden als alternierende Multilagenstapel auf  $\text{SrTiO}_3(100)$ -Substrate abgeschieden. Die Einzellagendicken wurden zwischen 1.6 nm und 10 nm  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  variiert, wobei drei Serien mit verschiedenen Zwischenschichtdicken des  $\text{SrTiO}_3$  präpariert wurden. Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen belegen das kohärente Wachstum der beiden Komponenten aufeinander bei geringen Grenzflächenrauigkeiten um ein bis zwei Einheitszellen. Nur in einem Einzelfall wurde eine Störung des Kristallgitters beobachtet. Mit zunehmender Lagenanzahl (über 6) und abnehmender Einzelschichtdicke (unter 5 nm) tritt allerdings eine Welligkeit der Lagen auf, die einer lateralen Modulation (mit der Wellenlänge von etwa 50 nm) der Schichtdicke entspricht. Dieser Effekt wird einem Mechanismus zum Abbau der elastischen Verspannung zugeschrieben, der für elementare Multilagen durch Shilkrot et al. [Shi00a; Shi00b] modelliert wurde. Auch die gegenüber Einzelschichten aus  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3(100)$  deutlich höhere ferromagnetische Curie-Temperatur belegt die geringere mittlere epitaktische Dehnung der Manganatschichten in den Multilagen. Die aus Röntgenmessungen bestimmte mittlere Gitterkonstante des Multilagenstapels erlaubt allerdings nur qualitative Rückschlüsse auf den Spannungszustand der ferromagnetischen Lagen.

Wie auch von Sahana et al. [Sah02] beschrieben, wird kein systematischer Einfluß der Dicke der  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschichten auf die magnetischen Eigenschaften beobachtet. Damit liegt offenbar auch keine nennenswerte magnetische Kopplung der ferromagnetischen Lagen durch die Zwischenschicht hindurch vor.

Mit abnehmender Dicke der Manganatlagen sinkt die Curie-Temperatur und die spontane Magnetisierung, wobei alle Lagendicken bis zu 1.6 nm noch ferromagnetisches Verhalten zeigen. Die Abnahme der Curie-Temperatur läßt sich im Rahmen eines finite-size-scaling, d.h. der geringen Ausdehnung in der dritten Dimension der Schichten im Verhältnis zur ferromagnetischen Kohärenzlänge, beschreiben. Die Abnahme der Magnetisierung ist aufgrund einer zu starken Streuung der individuellen Werte nicht quantitativ analysierbar, jedoch scheint sie nicht konsistent mit der Annahme einer abrupten (magnetisierungslosen) „*dead layer*“ an den Grenzflächen zum  $\text{SrTiO}_3$  zu sein. Mehrere experimentelle Beobachtungen weisen allerdings auf den magnetischen (nicht jedoch strukturellen) Zerfall der dünneren Schichten in entkoppelte ferromagnetische Cluster hin. Dies sind der starke Anstieg der Koerzitivfeldstärke der Magnetisierung bei einer Schichtdicke um 3 nm, das Auftreten eines Niederfeld-Magnetowiderstands wie beim spinpolarisierten Tunneln in granularen Systemen oder an Korngrenzen und eine mit abnehmender Manganatschichtdicke wachsende Nichtlinearität des elektrischen Widerstands. (Der letztgenannte Effekt wurde auch an dünnen Einzelschichten nachgewiesen, ist also nicht durch ein Tunneln durch die  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschichten verursacht.)

Im Rahmen eines gemischten Zustands aus ferromagnetisch-metallischen und isolierenden (antiferromagnetischen) Bereichen in ultradünnen ( $d < 5$  nm) Manganatschichten läßt sich auch das elektrische Verhalten gut beschreiben. Die Temperaturabhängigkeit

des elektrischen Widerstands geht mit reduzierter Schichtdicke vom metallischen, für massives  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  typischen Verhalten über ein entsprechendes Verhalten polykristalliner Proben mit isolierenden Korngrenzen zum Isolatorverhalten über, wie man es für die Auflösung der Metallagen in durch Isolatorphase getrennte Cluster erwarten sollte. Im Magnetfeld von 5 T nimmt die isolierende Probe ( $d = 1.9 \text{ nm}$ ) jedoch wieder eine metallartige ( $d\rho/dT > 0$ ) Charakteristik an, was auf ein feldinduziertes Wachstum der metallischen Bereiche zurückgeführt wird. Diese Beobachtungen sprechen für die Realisierung eines Mischphasenzustandes im Sinn einer magnetisch / elektronischen Phasenseparation in ultradünnen ferromagnetischen Manganatschichten.

## Kapitel 7

# Abschließende Diskussion und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Untersuchung von laserdeponierten Lanthanmanganat-Dünnschichtsystemen hinsichtlich der magnetischen bzw. der Magnetotransporteigenschaften und ihrer strukturellen Eigenschaften (Mikrostruktur, Textur bzw. Epitaxie, epitaktische Verspannung), da diese die elektrischen und magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen. Dazu wurden epitaktische Einzelschichten  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) auf verschiedenen oxidischen einkristallinen Substraten und Multilagensysteme  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3)_n / \text{SrTiO}_3(100)$  mit  $n = 10$  oder  $20$  mittels „off-axis“ Laserdeposition (PLD) präpariert.

Untersuchungen der Struktur der Proben mit Methoden der Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen, daß sich mit der Methode der „off-axis“ PLD phasenreine und strukturell qualitativ hochwertige dünne Lanthanmanganschichten und Schichtsysteme abscheiden lassen.

An einer Serie von polykristallinen  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Y:ZrO}_2(100)$  Schichten wurde der Korngrenzenmagnetowiderstandseffekt untersucht. Innerhalb dieser Probenserie wurde durch eine gezielte Variation der Substrattemperatur zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$  während der Abscheidung die Textur der Schichten geändert. Untersuchungen des qualitativen Verhaltens des Magnetowiderstandes ( $MR$ ) zeigen eine klare Korrelation des Niederfeld-Magnetowiderstands ( $LFMR$ ) und des Hochfeld-Magnetowiderstands ( $HFMR$ ). Dies läßt den Schluß zu, daß die Textur der Schicht beide Anteile des  $MR$  systematisch beeinflusst, wobei der  $HFMR$  die Verringerung der magnetischen Unordnung innerhalb der Korngrenze in höheren Magnetfeldern widerspiegelt. Als Ursache des  $LFMR$  ist der elektrische Transport spinpolarisierter Elektronen zwischen Körnern mit unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung anzusehen. Durch Untersuchungen in hohen Magnetfeldern ( $\mu_0 H \leq 47 \text{ T}$ ) an einer nicht texturierten Probe konnte selbst bei derartig hohen Feldern noch eine lineare Zunahme der elektrischen Korngrenzenleitfähigkeit festgestellt werden, die als Transportmechanismus durch die Korngrenze einen indirekten Tunnelprozeß der Elektronen entsprechend dem von Lee et al. [Lee99] vorgeschlagenen Modell bestätigt. Die Proben ohne in-plane Textur zeigen entsprechend diesem Modell einen maximalen  $LFMR$  von ca. 33%. Nutzt man dieses Modell weiterhin zur Bestimmung der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Korngrenzensuszeptibilität, so erhält man unter 100 K etwa einen konstanten Wert, was auf eine magnetische Ordnung der Korngrenze mit starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen hindeutet.

Ferner wurden die elektrischen und magnetischen Eigenschaften verschiedener Serien epitaktischer Einzelschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke charakterisiert und miteinander bzw. auch mit Literaturdaten verglichen. Zur Untersuchung des reinen Schichtdickeneinflusses wurden  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{NdGaO}_3(110)$  Schichten herangezogen.

gen. Diese sind aufgrund der sehr kleinen Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat nahezu spannungsfrei. Eine ausgeprägte Änderung der betrachteten physikalischen Eigenschaften zeigt sich erst bei Schichtdicken unter 6 nm. Die spontane Magnetisierung ( $M_S = 85 \pm 9 \text{ emu g}^{-1}$ ) ist für alle Proben bis zu einer Dicke von 3.5 nm sehr hoch und nicht von der Schichtdicke abhängig. Die Reduzierung der Curie-Temperatur  $T_C$ , der Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{MI}$  und der spontanen Magnetisierung  $M_S$  unterhalb  $d = 3.5 \text{ nm}$  wird auf den *finite-size* Effekt und die Ausbildung von Perkolationspfaden (metallischer Cluster in einer nichtmetallischen Matrix) in den ultradünnen Schichten zurückgeführt. Die Ausbildung einer in der Literatur (z.B. [Sun99]) oft diskutierten „dead layer“ an den Grenzflächen der Schicht scheint in diesen kaum verspannten Schichten keine Rolle zu spielen. Ein Vergleich der Meßdaten der  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{NdGaO}_3(110)$  Schichten mit den Ergebnissen der Probenserie  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3(100)$  zeigt deutlich, daß neben dem *finite-size* Effekt die mechanische Verspannung und die Mikrostruktur der Schichten einen großen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften haben. Die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3(100)$  Schichten sind in der Schichtebene biaxial zuggespannt und entsprechend senkrecht dazu gestaucht. Dies führt dazu, daß die Schichten bis zu einer Dicke von ca. 30 nm kohärent verspannt aufwachsen ohne detektierbare Mikrostrukturdefekte, während anschließend zum Spannungsabbau ein kolumnares Schichtwachstum einsetzt. Die dicken Schichten ( $d_{\text{LSMO}} \geq 84 \text{ nm}$ ) zeigen entsprechend der Relaxation des Gitters ein höheres  $T_C$  als die dünnen Schichten ( $d_{\text{LSMO}} \leq 29 \text{ nm}$ ). Allerdings wird der  $T_C$ -Wert polykristalliner LSMO-Schichten von 365 K nicht erreicht, was auf eine unvollständige Relaxation der Schichten schließen läßt. Aufgrund der gestörten Mikrostruktur der Schichten mit  $d_{\text{LSMO}} \geq 84 \text{ nm}$  steigt jedoch der spezifische Widerstand mit wachsender Dicke an und der Magnetisierungswert ist deutlich erniedrigt.

Zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften, die für die Herstellung und Anwendung von spinpolarisierten Tunnelkontakten wesentlich sind, wurden  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3)_n / \text{STO}(100)$  ( $n = 10$  oder  $20$ ) Multilagen abgeschieden. HRTEM-Bilder zeigen das durchgängig kohärente Wachstum des Multilagenstapels bei niedrigen Grenzflächenrauigkeiten um ein bis zwei Elementarzellen. Unterbrechungen der einzelnen Lagen wurden selbst bei Dicken um 2 nm nie beobachtet. Allerdings wurde mit zunehmender Lagenzahl und abnehmender Einzelschichtdicke eine Aufwellung des Multilagenstapels beobachtet. Dieser Prozeß dient wahrscheinlich der Spannungsrelaxation, was auch die deutlich höheren Curie-Temperaturen im Vergleich zu den  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3(100)$  Einzelschichten erklärt. Im Vergleich der Multilagenserien untereinander zeigt sich, daß die Dicke der  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschicht keinen systematischen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften der Multilagen hat. Mit abnehmender Dicke der Manganatlagen sinkt die Curie-Temperatur  $T_C$ . Dieses Verhalten läßt sich wie auch schon bei den epitaktischen Einzelschichten mit dem *finite-size* Effekt beschreiben. Die Magnetisierungswerte lassen sich infolge ihrer starken Streuung nicht quantitativ analysieren. Aufgrund anderer Beobachtungen wie dem starken Ansteigen der Koerzitivfeldstärke bei  $d_{\text{LSMO}} \leq 3 \text{ nm}$  und dem gleichzeitigen Auftreten eines Niederfeld-Magnetowiderstandes läßt sich auf einen magnetischen „Zerfall“ der sehr dünnen LSMO-Schichten in ferromagnetische Cluster schließen, nicht dagegen auf

eine „*dead layer*“. Dieses Verhalten wurde auch schon bei den dünnen epitaktischen Einzelschichten (siehe oben) beobachtet.

Sowohl bei den epitaktischen Einzelschichten als auch bei den Multilagen zeigt sich, daß durch eine geeignete Wahl der Schicht-Substrat-Kombination (Spannungszustand der Schicht) und Abscheideparametern ein schmaler Parameterbereich existiert, in dem die Schichteigenschaften (Mikrostruktur, elektrisches und magnetisches Verhalten) optimiert sind. Ferner unterliegen die Schichten mit abnehmender Dicke dem *finite-size* Effekt, d.h. es gibt einen idealen Dickenbereich bzgl. der Schichteigenschaften.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, ist es möglich, Lanthanmanganatschichten auf oxidischen Substraten mit variierender Gitterfehlpassung mittels PLD in „off-axis“ Geometrie abzuscheiden. Diese besitzen abhängig von Substrat und Schichtdicke gute strukturelle (Epitaxie, Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeit, Mikrostruktur) und entsprechende physikalische Eigenschaften, so daß sich ein Schichtsystem aus Manganat / Isolator / Manganat für einen epitaktischen Tunnelkontakt gut eignet. An diesem Modellsystem für den spinpolarisierten Transport durch Grenzflächen könnte z.B. die Temperaturabhängigkeit des technologisch interessanten Tunnelmagnetowiderstands (*TMR*) untersucht werden. Ferner eröffnen sich neue Forschungs- und Anwendungsgebiete durch Kombination der Lanthanmanganate mit anderen Perowskiten, wie z.B. supraleitendem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  oder einem Ferroelektrikum (z.B. PZT), in epitaktischen Schichtsystemen. An derartigen Schichtsystemen lassen sich grundlegende Effekte, wie beispielsweise der Proximity-Effekt, untersuchen. Interessant für spätere Anwendungen scheint auch eine mögliche gezielte Beeinflussung der magnetoresistiven Eigenschaften des Manganats durch ein Ferroelektrikum, wobei dessen piezoelektrische Eigenschaft zur bewußten Änderung des mechanischen Spannungszustandes der Manganatschicht genutzt werden könnte. Für mögliche industrielle Anwendungen der Lanthanmanganate als dünne Schichten z.B. im Bereich der mikroelektronischen Bauelemente (siehe Kap.1) ist es jedoch notwendig, Wege zu finden, diese Schichten auf Si-Wafern herzustellen. Erste Ergebnisse zur Epitaxie von  $\text{SrTiO}_3$  auf Si(100) haben McKee et al. [McKee98] und Wang et al. [Wan02] vorgestellt.  $\text{SrTiO}_3$  könnte somit als Bufferschicht für Lanthanmanganate auf Si(100) fungieren.



# Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <b>atom force microscopy</b> )
CMR	Kolossaler Magnetowiderstand ( <b>colossal magnetoresistance</b> )
FM	<b>f</b> erromagnetisches <b>M</b> etall
GMR	Riesenmagnetowiderstand ( <b>giant magnetoresistance</b> )
HFMR	Hochfeld-Magnetowiderstand ( <b>high field magnetoresistance</b> )
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HTSL	<b>H</b> ochtemperatursupraleiter
kalk.	berechnet
L	Schicht
LAO	LaAlO <sub>3</sub>
LFMR	Niederfeld-Magnetowiderstand ( <b>low field magnetoresistance</b> )
LPMO	La <sub>0,7</sub> Pb <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
LCMO	La <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
LSAT	(LaAlO <sub>3</sub> ) <sub>0,3</sub> -(Sr <sub>2</sub> AlTaO <sub>6</sub> ) <sub>0,7</sub>
LSMO	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>
MR	Magnetowiderstand ( <b>magnetoresistance</b> )
NGO	NdGaO <sub>3</sub>
PLD	gepulste Laserdeposition ( <b>pulsed laser deposition</b> )
RBS	Rutherford Rückstreuung ( <b>Rutherford backscattering</b> )
RG	<b>R</b> aumgruppe
RMS	RMS-Rauhigkeit ≡ mittlere Rauhigkeit ( <b>root mean square</b> )
RWV	<b>R</b> estwiderstandsverhältnis ρ(300K)/ ρ(20K)
S	Substrat

STO	SrTiO <sub>3</sub>
T <sub>C</sub>	Curie-Temperatur
T <sub>MI</sub>	Metall–Isolator–Übergangstemperatur
T <sub>S</sub>	Substrattemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMR	Tunnelmagnetowiderstand (tunnel magnetoresistance)
YSZ	Y-stabilisiertes ZrO <sub>2</sub>

# Literaturverzeichnis

- [Aar98] J. Aarts, S. Freisem, R. Hendrikx, H. W. Zandbergen  
„Disorder effects in epitaxial thin films of (La,Ca)MnO<sub>3</sub>“  
Appl. Phys. Lett. 72, 2975 (1998)
- [And55] P. W. Anderson, H. Hasegawa  
„Considerations on double exchange“  
Phys. Rev. 100, 675 (1955)
- [Asa97] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura  
„Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites“  
Nature 388, 50 (1997)
- [Bai88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas  
„Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices  
Phys. Rev. Lett. 61 (21), 2472 (1988)
- [Bal98] Ll. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, X. Obradors  
„High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites“  
Phys. Rev. B 58, R14697 (1998)
- [Bec02] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, K. Samwer  
„Intrinsic Inhomogeneities in Manganite Thin Films Investigated with Scanning Tunneling Spectroscopy“  
Phys. Rev. Lett. 89, 237203 (2002)
- [Bla99] M. G. Blamire, B.-S. Teo, J. H. Durrell, N. D. Mathur, Z. H. Barber, J. L. McManus Driscoll, L. F. Cohen, J. E. Evetts  
„Strain-induced time-dependent magnetic disorder in ultra-thin La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> films“  
J. Magn. Mater. 191, 359 (1999)
- [Bla96] J. Blasco, J. García, J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel and C. Marquina  
„A systematic study of structural, magnetic and electrical properties of (La<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites“  
J. Phys.: Condens. Matter 8, 7427 (1996)
- [Bib01] M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martinez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka  
„Thickness dependence of surface roughness and transport properties of La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> epitaxial thin films“  
J. Appl. Phys. 89 (11), 6686 (2001)
- [Bin89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn  
„Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange“  
Phys. Rev. B 39 (7), 4828 (1989)
- [Bra00] K. Brand, M. Lehmann, T. Walter, K. Doerr  
„TEM investigation of manganite thin films on different substrates“  
12th European Congress of Electron Microscopy, Proceedings Volume II "Physical Sciences", P207 (2000)

- [Cal98] M. J. Calderón and L. Brey  
„Monte Carlo simulations for the magnetic phase diagram of the double-exchange Hamiltonian“  
Phys. Rev. B 58, 3286 (1998)
- [Cal99a] M. J. Calderón, J. A. Vergés and L. Brey  
„Conductance as a function of temperature in the double-exchange model“  
Phys. Rev. B 59, 4170 (1999)
- [Cal99b] M. J. Calderón, L. Brey, F. Guinea  
„Surface electronic structure and magnetic properties of doped manganites“  
Phys. Rev. B. 60 (9), 6698 (1999)
- [Che99] S.-W. Cheong, H. Y. Hwang in Y. Tokura (Editor)  
„Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides“  
Monographs in Condensed Matter Science, Gordon & Breach, London 1999
- [Coe99] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar  
„Mixed-valence manganites“  
Advances in Physics 48 (2), 167 (1999)
- [Dag01] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo  
„Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role Of Phase Separation“  
Phys. Rep. 344, 1- 153 (2001)
- [DeT96] J. M. De Teresa, J. Blasco, M. R. Ibarra, J. García, C. Marquina, P. Algarabel, A. del Moral  
„Correlation between magnetovolume and giant magnetoresistance effects in doped  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  perovskites“  
J. Appl. Phys. 79 (8), 5175 (1996)
- [DeT98] J.M. De Teresa, K. Doerr, K.-H. Mueller, L. Schultz, R.I. Chakalova  
„Strong influence of the Mn<sup>3+</sup> content on the binding energy of the lattice polarons in manganese perovskites“  
Phys. Rev. B 58 (10), R5928 (1998)
- [Dör00] K. Doerr, J.M. De Teresa, K.-H. Mueller, D. Eckert, T. Walter, E. Vlakhov, K. Nenkov, L. Schultz  
„Preparation and properties of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -delta films with reduced carrier density“  
J. Phys.Cond. Matter 12 (31), 7099 (2000)
- [Dör01] K. Doerr, T. Walter, M. Sahana, K.-H. Müller, K. Nenkov, K. Brand, L. Schultz  
„Magnetotransport of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  multilayers with ultrathin manganite layers“  
J. Appl. Phys. 89 (11), 6973 (2001)
- [Don98] L. Dong, J. Schnitker, R. W. Smith, D. J. Srolovitz  
„Stress relaxation in the growth of misfitting films: A molecular dynamics simulation study“  
J. Appl. Phys. 83 (1), 217 (1998)
- [Eck01] D. Eckert, R. Grössinger, M. Doerr, F. Fischer, A. Handstein, D. Hinz, H. Siegel, P. Verges, K. -H. Müller  
„High precision pick-up coils for pulsed field magnetization measurements“  
Physica B: Cond. Matter 294-295, 705 (2001)

- [Eve98] J. E. Evetts, M. G. Blamire, N. D. Mathur, S. P. Isaac, B.-S. Teo, L. F. Cohen, J. L. Macmanus-Drescoll  
„Defect-induced spin disorder and magnetoresistance in single-crystal and polycrystal rare-earth manganite thin films“  
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 356, 1593 (1998)
- [Fät99] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J. A. Mydosh  
„Spatially inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites“  
Science 285, 1540 (1999)
- [Fis72] M.E. Fisher, M. N. Barber  
„Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region“  
Phys. Rev. Lett. 28 (23), 1516 (1972)
- [Fuj98] H. Fujishiro  
J. Phys. Soc. Japan. 67, 1799 (1998)
- [Gar96] J L Garcia-Muñoz  
„Bandwidth narrowing in  $L_{2/3}A_{1/3}MnO_3$  magnetoresistive oxides“  
J. Phys. Condens. Matt. 8, L787
- [Gar97] J. L. García–Muñoz, M. Suaaidi, J. Fontcuberta, J. Rodríguez–Carvajal  
„Reduction of the Jahn-Teller distortion at the insulator-to-metal transition in mixed valence manganites“  
Phys. Rev. B 55 (1), 34 (1997)
- [Gec01] J. Geck, B. Büchner, M. Hücker, R. Klingeler, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi  
„Evidence for canted antiferromagnetism in lightly doped  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ “  
Phys. Rev. B 64, 144430 (2001)
- [Gen60] P.-G. De Gennes  
„Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals“  
Phys. Rev. 118 (1), 141 (1960)
- [Gil97] E. S. Gillman, M. Li, K.-H. Dahmen  
„Crystallinity and magnetoresistance in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  thin films“  
J. Appl. Phys. 84 (11), 6217 (1998)
- [Gol26] V. M. Goldschmidt  
Skifter Norske Videnskaps- Akad. Oslo, I. Mat.- Naturv. Kl., No. 8 (1926)
- [Gom97] E. Gommert, H. Cerva, A. Rucki, R. v. Helmolt, J. Wecker, C. Kuhrt, K. Samwer  
„Structure and magnetoresistive properties in La-manganite thin films“  
J. Appl. Phys. 81 (8), 5496 (1997)
- [Gom99] E. Gommert, H. Cerva, J. Wecker, K. Samwer  
„Influence of misfit stress on the magnetoresistive properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-\delta}$  thin films“  
J. Appl. Phys. 85, 5417 (1999)
- [Goo61] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, N. Menyuk  
„Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $Mn^{3+}$ “  
Phys. Rev. 124 (2), 373 (1961)
- [Goo63] J. B. Goodenough  
„Magnetism and the chemical bond“  
Interscience Publishers, John Wiley & Sons (1963)

- [Goo98] J. B. Goodenough, J.-S. Zhou  
„Localized to Itinerant Electronic Transitions in Transition-Metal Oxides with the Perovskite Structure“  
Chem. Mat. 10, 2980 (1998)
- [Goo99] J. B. Goodenough  
„Colossal Magnetoresistance in  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  Perovskites“  
Aust. J. Phys. 52, 155 (1999)
- [Gra93] U. Gradman  
in „Magnetism in Ultrathin Transition Metal Films“ (Ed.: K. H. J. Buschow)  
Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Vol 7/1, 1 (1993)
- [Gros00] G. M. Gross, F. S. Razavi, R. B. Praus, H.-U. Habermeier  
„Thickness dependence of microstructure in LaCaMnO thin films“  
J. Magn. Magn. Mater. 211, 22 (2000)
- [Gu98] J. Y. Gu, S. B. Ogale, K. Ghosh, T. Venkatesan, R. Ramesh, V. Radmilovic, U. Dahmen, G. Thomas, T. W. Noh  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 494, 257 (1998)
- [Gup96] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y.Y. Wang, V. P. Dravid, J.Z. Sun  
„Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films“  
Phys. Rev. B 54, R15629 (1996)
- [Haw98] M. E. Hawley, G. W. Brown, C. Kwon  
„Observation of Growth-Related Magnetic Structures In  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ “  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 494, 263 (1998)
- [Hel93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer  
„Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films“  
Phys. Rev. Lett. 71 (14), 2331 (1993)
- [Hel95] R. von Helmholt  
„Magnetowiderstandseffekte in heterogenen Legierungen und magnetischen Oxiden“  
Fortschr. Ber. VDI Reihe 5, Nr. 412, Düsseldorf, VDI Verlag (1995)
- [Hel76] J. S. Helman, B. Abeles  
„Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films“  
Phy. Rev. Lett. 37, 1429 (1976)
- [Hir90] J. P. Hirth, X. Feng  
„Critical layer thickness for misfit dislocation stability in multilayer structures“  
J. Appl. Phys. 67 (7), 3343 (1990)
- [Hol59] T. Holstein  
Ann. Phys. 8, 325 (1959)
- [Hol99] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach  
„High-Resolution x-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers“  
Springer Tracts in Modern Physics 149 (1999)
- [Hol92] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, G. Saemann-Ischenko  
„Off-axis laser deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films“  
Appl. Phys. Lett. 61 (26), 3178 (1992)

- [Hol95] B. Holzapfel, Dissertation 1995  
 „Konventionelle und off-axis Laserdeposition von YBaCuO-Dünnschichten und heteroepitaktischen Multilagenstrukturen – Präparation und Pinnungeigenschaften“
- [Hou90] D.C. Houghton, D. D. Perovic, J.- M. Baribeau, G. C. Weatherly  
 „Misfit strain relaxation in  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  heterostructures: The structural stability of buried strained layers and strained superlattices“  
 J. Appl. Phys. 67 (4), 1850 (1990)
- [Hua98] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, K. Ghosh, R. L. Greene  
 „Structure and magnetic order in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 0.33$ )“  
 Phys. Rev. B 58 (5), 2684 (1998)
- [Hüt02] A. Hütten, T. Hempel, S. Heitmann, G. Reiss  
 „The Limit of the Giant Magnetoresistance Effect in Only Three Layers“  
 physica status solidi (a) 189 (2), 327 (2002)
- [Hun95] M. F. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. J. Neumeier, J. Tesmer, J. D. Thompson, and X. D. Wu  
 „Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ “  
 Appl. Phys. Lett. 67 (), 860 (1995)
- [Hwa95] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg  
 „Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped  $\text{LaMnO}_3$ “  
 Phys. Rev. Lett. 75 (5), 914 (1995)
- [Hwa96] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg  
 „Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ “  
 Phys. Rev. Lett. 77 (10), 2041 (1996)
- [Iba95] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García  
 „Large Magnetovolume Effect in Yttrium Doped La-Ca-Mn-O Perovskite“  
 Phys. Rev. Lett. 75, 3541 (1995)
- [Ina87] A. Inam, X. D. Wu, T. Venkatesan, S. B. Ogale, C. C. Chang, D. Dijkkamp  
 „Pulsed laser etching of high  $T_C$  superconducting films“  
 Appl. Phys. Lett. 51, 1112 (1987)
- [Jin94] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, R. Ramesh  
 „Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films“  
 J. Appl. Phys. 76 (19), 6929 (1994)
- [Jo99] Moon-Ho Jo, Neil D. Mathur, Jan. E. Evetts, Mark G. Blamire, Manuel Bibes, Josep Fontcuberta  
 „Inhomogeneous transport in heteroepitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  multilayers“  
 Appl. Phys. Lett. 75 (23), 3689 (1999)
- [Jo00] Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, M. G. Blamire  
 „Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions“  
 Phys. Rev. B 61 (22), R14905 (2000)
- [Ju97] H. L. Ju and H. Sohn  
 „Magnetic inhomogeneity and colossal magnetoresistance in manganese oxides“  
 J. Magn. Magn. Mater. 167, 200 (1997)

- [Jul75] M. Julliere  
„Tunneling between ferromagnetic films“  
Physics Letters A 54, 225 (1975)
- [Kir97] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, Y. Tokura  
„An X-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite“  
Nature 386, 813 (1997)
- [Kim03] J.-H. Kim, S. I. Khartsev, A. M. Grishin  
„Epitaxial colossal magnetoresistive  $\text{La}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$  films on Si“  
Appl. Phys. Lett. 82 (24), 4295 (2003)
- [Kle99] J. Klein, C. Höfener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Büchner, R. Gross  
„On the nature of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites“  
Europhys. Lett. 47, 371 (1999)
- [Koz03a] N. Kozlova, K. Dörr, D. Eckert, K.-H. Müller  
„Intergrain magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  in pulsed magnetic fields up to 50 T“  
J. Magn. Magn. Mater. 261, 48 (2003)
- [Koz03b] N. Kozlova, K. Dörr, D. Eckert, Y. Skourski, T. Walter, K.-H. Müller, L. Schultz  
„Slow relaxation of grain boundary resistance in a ferromagnetic manganite“  
J. Appl. Phys. 93 (10), 8325 (2003)
- [Kru01] H. Krug, M. Doerr, D. Eckert, H. Eschrig, Fischer, P. Fulde, R. Groessinger, A. Handstein, F. Herlach, D. Hinz, r. Kratz, M. Loewenhaupt, K.-H. Müller, F. Pobell, L. Schultz; H. Siegel, F. Steglich, P. Verges  
„The Dresden high-magnetic field laboratory - overview and first results“  
Physica B: Cond. Matter 294-295, 605 (2001)
- [Leb98] O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leibold, H.-U. Habermeier  
„Structure and mikrostruktur of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  thin films prepared by pulsed laser deposition“  
Phys. Rev. B 58 (12), 8065 (1998)
- [Lee99] S. Lee, H. Y. Hwang, Boris I. Shraiman, W.D. Ratcliff II, S-W. Cheong  
„Intergrain Magnetoresistance via Second-Order Tunneling in Perovskite Manganites“  
Phys. Rev. Lett. 82 (22), 4508 (1999)
- [Li97] K. Li, Z. Qi, X. Li, J. Zhu, Y. Zhang  
„Growth, structural characteristics and magnetoresistance in La-Ca-Mn-O thin films prepared by dc magnetron sputtering“  
Thin Solid Films 304, 386 (1997)
- [Lu00] Yafeng Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J. B. Philipp, F. Herbstritt, A. Marx, L. Alff, R. Gross  
„Magnetoresistance of coherently strained  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices“  
Phys. Rev. B 62 (23), 15806 (2000)
- [Man02] P. Mandal, P. Choudhury, K. Bärner, R. von Helmolt, A. G. M. Jansen  
„Magnetotransport properties of  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin film“  
J. Appl. Phys. 91, 5940 (2002)
- [Mar94] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H. J. Scheel, M. Tadin  
„Crystal structures and phase transitions of orthorhombic and rhombohedral  $\text{RGaO}_3$  (R = La, Pr, Nd) investigated by neutron powder diffraction“  
J. Phys.: Condens Matter 6, 127 (1994)



- [Mar96] M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, Y. Tokura  
„Magnetism and structural distortion in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  metallic ferromagnet“  
Phy. Rev. B 53, 14285 (1996)
- [Mat97] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, J. Benedetto  
„Ferroelectric field effect transistor based on epitaxial perovskite heterostructures“  
Science 276, 238 (1997)
- [Mat01] N. D. Mathur, M.-H. Jo, J. E. Evetts, M. G. Blamire  
„Magnetic anisotropy of thin film  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  on untwinned paramagnetic  $\text{NdGaO}_3$  (001)“  
J. Appl. Phys. 89, 3388 (2001)
- [May01] Matthias Mayr, Adriana Moreo, Jose A. Vergés, Jeanette Arispe, Adrian Feiguin, Elbio Dagotto  
„Resistivity of Mixed-Phase Manganites“  
Phys. Rev. Lett. 86 (1), 135 (2001)
- [McK98] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm  
„Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers“  
Phys. Rev. Lett. 81(14), 3014 (1998)
- [Mil98a] A J Millis  
„Lattice effects in the magnetoresistive manganese perovskites“  
Nature 392, 147 (1998)
- [Mil98b] A. J. Millis, T. Darling, A. Migliori  
„Quantifying strain dependence in "colossal" magnetoresistance manganites“  
J. Appl. Phys. 83 (3), 1588 (1998)
- [Mit03] C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz, P. M. Oppeneer, S. Wirth  
„Observation of Minority Spin Character of the New Electron Doped Manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  from Tunneling Magnetoresistance“  
Phys. Rev. Lett. 90 (1), (2003)
- [Moo95] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, R. Meservey  
„Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions“  
Phy. Rev. Lett. 74, 3273 (1995)
- [Mül01] K.-H. Müller  
„magnetic viscosity“, The Encyclopedia of Materials: Science and technology  
eds. K. H. J. Buschow et al., Elsevier Science Ltd., Amsterdam 2001, p. 4997
- [Mül02] K.-H. Mueller, K. Doerr, T. Walter, M. Sahana, K. Brand, L. Schultz  
„The insulator state of ultrathin films of ferromagnetic manganites“  
J. Magn. Magn. Mater. 242 - 245, 447 (2002)
- [Nad01] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, Jr., P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, A. Arsenov, Ya. Mukovskii  
„Origin of high transport spin polarization in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ : Direct evidence for minority spin states“  
Phys. Rev. B 63 (), 184433 (2001)
- [Nat99] T. K. Nath, R. A. Rao, D. Lavric, C. B. Eom, L. Wu, F. Tsui  
„Effect of three-dimensional strain states on magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  epitaxial thin films“  
Appl. Phys. Lett 74 (11), 1615 (1999)

- [Pad01] P. Padhan, N. K. Pandey, S. Srivastava, R. K. Rakshit, V. N. Kulkarni and R. C. Budhani  
 „Transition from a double exchange ferromagnetic metal to hysteretic insulator mimicking charge ordering effects in ultra-thin epitaxial films of a perovskite manganite“  
 Solid State Commun. 117, 27 (2001)
- [Par98] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan  
 „Direct evidence for a half-metallic ferromagnet“  
 Nature 392, 794 (1998)
- [Pim00] A. Pimenov, M. Bibermacher, D. Ivannikov, A. Loidl, V. Y. Ivanov, A.A. Mukhin, A. M. Balbashov  
 „High-field antiferromagnetic resonance in single-crystalline  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ : Experimental evidence for the existence of a canted magnetic structure“  
 Phys. Rev. B 62 (9), 5685 (2000)
- [Pra99] R. B. Praus, B. Leibold, G. M. Gross, H.-U. Habermeier  
 „Thickness dependent properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films“  
 Appl. Surface Science 138-139, 40 (1999)
- [Rad96] P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, B. Batlogg  
 „Charge localization by static and dynamic distortions of the  $\text{MnO}_6$  octaetra in perovskite manganites“  
 Phys. Rev. B 54 (13), 8992 (1996)
- [Rad97] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. D. Jorgensen, D.N. Argyriou  
 „Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.25, 0.30$ )“  
 Phys. Rev. B 56 (13), 8265 (1997)
- [Rau02] R. Rauer, J. Baeckstroem, D. Budelmann, M. Kurfiss, M. Schilling, M. Ruebhausen, T. Walter, K. Doerr, S.L. Cooper  
 „Thickness dependent phase separation in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  films“  
 Appl. Phys. Lett. 81 (20), 3777(2002)
- [Röd96] H. Röder, Jun Zang, A. R. Bishop  
 „Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites  
 Phys. Rev. Lett. 76, 1356 (1996)
- [Sah01] M. Sahana, T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, D. Eckert, K. Brand  
 „Magnetic properties of heteroepitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices“  
 J. Appl. Phys. 89 (11), 6834 (2001)
- [Sah02] M. Sahana, K. Doerr, T. Walter, K. Nenkov, D. Eckert, K.-H. Mueller  
 „Effect of spacer layer thickness on magnetic and electrical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices“  
 IEEE Transactions on Magnetics 38 (5), 2904 (2002)
- [San50] J. H. van Santen, G. H. Jonker  
 „ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF FERROMAGNETIC COMPOUNDS OF MANGANESE WITH PEROVSKITE STRUCTURE“  
 PhysicaXVI, 599 (1950)
- [Sav00] M.M.Savosta, P.Novák, M.Maryško, Z.JirákJ, J.Hejtmánek J.Englich, J.Kohout, C.Martin, B.Raveau  
 „Coexistence of antiferromagnetism and ferromagnetism in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$ ) manganites“  
 Phys. Rev. B 62, 9532 (2000)

- [Sch95] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong  
 „Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ “  
 Phys. Rev. Lett. 75 (18), 3336 (1995)
- [Sch00] J. Schmalhorst, H. Brückl, G. Reiss, R. Kinder, G. Gieres, J. Wecker  
 „Switching stability of magnetic tunnel junctions with an artificial antiferromagnet“  
 Appl. Phys. Lett. 77 (22), 3456 (2000)
- [Sea70] Searle, Wang  
 Can. J. Phys. 48, 2023 (1970)
- [Shi00a] L. E. Shilkrot, D. J. Srolovitz, J. Tersoff  
 „Dynamically stable growth of strained-layer superlattices“  
 Appl. Phys. Lett. 77, 304 (2000)
- [Shi00b] L. E. Shilkrot, D. J. Srolovitz, J. Tersoff  
 „Morphology evolution during the growth of strained-layer superlattices“  
 Phys. Rev. B 62 (12), 8397 (2000)
- [Sou98] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, \* M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng,  
 P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey  
 „Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact“  
 Science 282, 85 (1998)
- [Sri97] N. Sridhar, J. M. Rickman, D. J. Srolovitz  
 „Multilayer film stability“  
 J. Appl. Phys. 82 (10), 4852 (1997)
- [Ste97] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell, E. Steinbeiss  
 „Influence of a  $36.8^\circ$  grain boundary on the magnetoresistance of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$   
 single crystal films“  
 Appl. Phys. Lett. 71, 968 (1997)
- [Sun96] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta,  
 Yu Lu, G. Q. Gong, Gang Xiao  
 „Observation of large low-field magnetoresistance in trilayer perpendicular transport  
 devices made using doped manganate perovskites“  
 Appl. Phys. Lett. 69, 3266 (1996)
- [Sun99] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, C. B. Eom  
 „Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films“  
 Appl. Phys. Lett. 74, 3017 (1999)
- [Suz98] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, T. Siegrist, R. B. van Dover, A. Asamitsu, Y.  
 Tokura  
 „Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals“  
 J. Appl. Phys. 83 (11), 7064 (1998)
- [Ter94] J. Tersoff, F. K. LeGoues  
 „Competing Relaxation Mechanisms in Strained Layers“  
 Phys. Rev. Lett. 72 (22), 3570 (1994)
- [Ueh99] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong  
 „Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent  
 manganites“  
 Nature 399, 560 (1999)

- [Uru95] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura  
„Insulator –metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ “  
Phys. Rev. B 51, 14103 (1995)
- [Ven98] T. Venkatesan, M. Rajeswari, Zi-Wen Dong, S. Ogale, R. Ramesh  
„Manganite-based devices: opportunities, bottlenecks and challenges“  
Phil. Trans. A 356, 1661 (1998)
- [Vir97] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, A. Fert  
„Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves“  
Europhys. Lett. 39 (5), 545 (1997)
- [Vla98] E. S. Vlahov, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, K. A. Nenkov, K. Dörr, A. Handstein,  
K.-H. Müller  
„Influence of the substrate on growth and magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_z$  thin  
films deposited by magnetron sputtering“  
J. Appl. Phys. 83, 2152 (1998)
- [Vla00a] E.S. Vlahov, K. Doerr, K.-H. Mueller, K.A. Nenkov, A. Handstein, T. Walter, R.A.  
Chakalov, R.I. Chakalova, T.I. Donchev, A.Y. Spasov  
„Temperature dependence of low-field magnetoresistance in perovskite manganites thin  
films“  
Vacuum 58 (2-3), 404 (2000)
- [Vla00b] E.S. Vlahov, K. Doerr, K.-H. Mueller, A. Handstein, K. Nenkov, T. Walter, R.A. Cha-  
kalov, R.I. Chakalova, A.Y. Spasov  
„Low-field magnetoresistance in manganite thin films“  
Acta Physica Polonica A 97 (5), 787 (2000)
- [Vol54] J. Volger  
„FURTHER EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS ON SOME FERROMAGNETIC  
OXIDIC COMPOUNDS OF MANGANIESE WITH PEROVSKITE STRUCTURE“  
Physica XX, 49 (1954)
- [Wal99] T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, B. Holzapfel, D. Eckert, M. Wolf, D. Schläfer, L.  
Schultz  
„Low-field magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films with gradually changed  
texture“  
Appl. Phys. Lett. 74 (15), 2218 (1999)
- [Wal00] T. Walter, K. Dörr, K.-H. Müller, D. Eckert, K. Nenkov, M. Hecker, M. Lehmann, L.  
Schultz  
„Magnetic and electrical properties of coherently grown low-strain  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$   
films“  
J. Magn. Magn. Mater. 222, 175 (2000)
- [Wal01] T. Walter, K.-H. Müller, K. Dörr, M. Sahana, K. Brand, L. Schultz  
„Magnetoresistance of heteroepitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  multilayers“  
Sensors and Actuators A91, 184 (2001)
- [Wan02] Y. Wang, C. Ganpule, B. T. Liu, H. Li, K. Mori, B. Hill, M. Wuttig, and R. Ramesh J.  
Finder, Z. Yu, R. Droopad, K. Eisenbeiser  
„Epitaxial ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films on Si using  $\text{SrTiO}_3$  template layers“  
Appl. Phys. Lett. 80 (1), 97 (2002)
- [Wei02] John Y. T. Wei  
„Spin-Injection Quasiparticle Nonequilibrium in Cuprate/ Manganite Heterostructures“  
J. of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism 15 (1), 67 (2002)

- [Wie99] B. Wiedenhorst, C. Höfner, Yafeng Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B. H. Freitag, W. Mader  
 „Strain effects and microstructure of epitaxial manganite thin films and heterostructures“  
 Appl. Phys. Lett. 74, 3636 (1999)
- [Wol55] E. O. Wollan, W. C. Koehler  
 „Neutron Diffraction Study of Magnetic Properties of the Series of Perovskite- Type Compounds [(1-x)La,xCa]MnO<sub>3</sub>“  
 Phys. Rev. 100 (2), 545 (1955)
- [Wu99] Yan Wu; Y. Suzuki; U. Rüdiger, J. Yu, A. D. Kent; T. K. Nath, C. B. Eom  
 „Magnetotransport and magnetic domain structure in compressively strained colossal magnetoresistance films“  
 Appl. Phys. Lett. 75 (15), 2295 (1999)
- [Yus02] S. M. Yusuf, M. Sahana, K. Dörr, U. K. Röbber, K.-H. Müller  
 „Effect of Ga doping for Mn on the magnetic properties of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>“  
 Phys. Rev. B 66 (6), 064414 (2002)
- [Zan99] H. W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, J. Aarts  
 „Magnetoresistance and atomic structure of ultrathin films of La<sub>0.73</sub>Ca<sub>0.27</sub>MnO<sub>3</sub> on SrTiO<sub>3</sub>“  
 Phys. Rev. B 60 (14), 10259 (1999)
- [Zha01] R. Zhang, R. F. Willis  
 „Thickness-Dependent Curie Temperatures of Ultrathin Magnetic Films: Effect of the Range of Spin-Spin Interactions“  
 Phys. Rev. Lett. 86 (12), 2665 (2001)
- [Zen51a] C. Zener  
 „Interactions Between the d Shells in the Transition Metals“  
 Phys. Rev. 81 (4), 440 (1951)
- [Zen51b] C. Zener  
 „Interactions Between the d Shells in the Transition Metals, II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure“  
 Phys. Rev. 82 (3), 403 (1951)
- [Zie99] M. Ziese  
 „Grain-boundary magnetoresistance in manganites: Spin-polarized inelastic tunneling through a spin-glass-like barrier“  
 Phys. Rev. B 60, R738 (1999)
- [Zie01a] M. Ziese, M. J. Thornton (Eds.)  
 „Spin Electronics“  
 Springer (2001)
- [Zie01b] M. Ziese  
 „Extrinsic Magnetoresistance Phenomena in Ferromagnetic Oxides“  
 Rep. Prog. Phys. 65, 143 (2001)
- [Zie02] M. Ziese, H. C. Semmelhack, K. H. Han, S. P. Sena, H. J. Blythe  
 „Thickness dependent magnetic and magnetotransport properties of strain relaxed La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> films“  
 J. Appl. Phys. 91 (12), 9930 (2002)



# Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit entstand am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 422: „Strukturbildung und Eigenschaften in Grenzschichten“. Ich möchte mich bei all denen bedanken, die durch ihre Unterstützung direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Prof. Dr. L. Schultz für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft.

In gleichem Maße möchte ich mich bei Herrn Dr. K.-H. Müller für die souveräne fachliche Betreuung der Arbeit bedanken, sowie für die vielen Anregungen und väterlichen Ratschläge, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Ebensoviel Dank gebührt Frau Dr. K. Dörr. Mit ihrer ständigen Diskussionsbereitschaft und Hilfe hat sie mich maßgeblich unterstützt und mir immer wieder neue Blickwinkel auf die Thematik meiner Arbeit eröffnet. („Sie Schlagen sich und sie vertragen sich!“)

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. B. Holzapfel und der gesamten „Lasergruppe“ für die gute Zusammenarbeit und Hilfe im Laserlabor. Besonders sei dabei aber Gerd Köbernik hervorgehoben, der fast täglich mit mir an der Abscheidetkammer kämpfte.

Für Ihre wertvolle Hilfe, Ratschläge und Diskussionen in experimentellen Belangen danke ich Herrn Dr. D. Eckert, Herrn Dr. K. Nenkov, Herrn Dr. D. Schläfer und Herrn Dr. M. Hecker.

Frau K. Pittruff und Herrn B. Gebel danke ich für ihre Hilfen in vielen kleinen Dingen, die das Arbeiten schneller und einfacher gemacht haben.

Die hier gezeigten TEM-Aufnahmen sind innerhalb einer Kooperation mit der Gruppe von Herrn Prof. H. Lichte (TU Dresden) entstanden. Für Ihr Interesse an den Manganat-schichten möchte ich mich deshalb besonders bei Frau Dr. K. Vogel und Herrn Dr. M. Lehmann bedanken.

Für die RBS Messungen danke ich Herrn Dr. R. Grötzschel vom FZ Rossendorf.

Das diese Arbeit in einem angenehmen, humorvollen und entspannten Klima entstand verdanke ich vor allem Jens Freudenberger, Stefan Gruss, Gerd Köbernik, Andreas Wälte, Sahana und Nadja Kozlova. Nadja möchte ich auch noch besonders für die Durchführung der Messungen in hohen gepulsten Feldern danken.

Schließlich möchte ich meinen Eltern danken, die mir durch Ihre Unterstützung und ihr Vertrauen das Studium und die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Meinen Mann Lorenz danke ich besonders für seine vielfältige Unterstützung während meiner Promotionszeit und für seine Bereitschaft mit mir nach Dresden zu gehen. Meiner Tochter Hedwig danke ich für den Sonnenschein, den sie verbreitet und ihr Lachen, daß das Leben schöner macht.





# **Persönliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde am IFW Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Schultz angefertigt.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der mathematisch naturwissenschaftlichen Fakultät der TU Dresden an.

Theresia Walter

Dresden, August 2003