

Photoinduzierter Ladungstransport in komplexen Oxiden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Andreas Thiessen

geboren am 20.03.1984 in Rostow

Institut für Angewandte Physik

Teilinstitut Photophysik

Fachrichtung Physik

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

2013

1. Gutachter: Prof. Dr. Lukas M. Eng
2. Gutachter: Prof. Dr. Kathrin Dörr

Eingereicht am: 31.05.2013

Verteidigt am: 27.08.2013

Kurzfassung:

Komplexe Oxide weisen interessante, funktionelle Eigenschaften wie Ferroelektrizität, magnetische Ordnung, hohe Spinpolarisation der Ladungsträger, Multiferroizität und Hochtemperatursupraleitung auf. Diese große Vielfalt sowie die Realisierbarkeit des epitaktischen Wachstums von Heterostrukturen aus verschiedenen oxidischen Komplexverbindungen eröffnen zahlreiche technologische Anwendungsmöglichkeiten für die oxidbasierte Mikroelektronik.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung der Charakteristik des Ladungstransportes und insbesondere des Einflusses photogenerierter Ladungsträger auf diesen. Hierzu wurden die zwei vielversprechenden und momentan rege erforschten oxidischen Systeme $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCeMO) und LiNbO_3 (LNO) untersucht.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit widmet sich der Untersuchung des photoinduzierten Ladungstransports in auf SrTiO_3 -Substrat gewachsenen LCeMO-Dünnschichten. LCeMO ist als elektronendotierter Gegenpart zu den wohlbekannteren und lochdotierten Manganaten wie $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ von großem Interesse für Anwendungen in der Spintronik so z.B. im spinpolarisierten p-n-Übergang. Der Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie, der chemischen Phasensegregation der Cer-Dotanden und der photogenerierten Ladungsträger auf die Manganvalenz und damit die Elektronenkonzentration in den LCeMO-Dünnschichten wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Hierbei wurde eine Erhöhung der Elektronenkonzentration durch Reduktion des Sauerstoffgehalts oder durch Beleuchtung mit UV-Licht festgestellt. Messungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstands haben einen photoinduzierten Isolator-Metall-Übergang in den reduzierten LCeMO-Dünnschichten gezeigt. Durch Auswertung der magnetfeldbedingten Widerstandsänderungen im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand konnte dieser Isolator-Metall-Übergang eindeutig auf eine Parallelschaltung durch das SrTiO_3 -Substrat zurückgeführt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem Ladungstransport in Einkristallen des uniaxialen Ferroelektrikums LNO. Durch Vergleich der Volumenleitfähigkeit in einkristallinem LNO mit der Leitfähigkeit durch mehrdomänige Kristalle mit zahlreichen geladenen Domänenwänden konnte sowohl im abgedunkelten als auch im beleuchteten Zustand eine im Vergleich zur Volumenleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen höhere Domänenwandleitfähigkeit festgestellt werden. Dabei ist die Domänenwandleitfähigkeit unter Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke deutlich höher als im abgedunkelten Zustand.

Abstract:

Complex oxides exhibit a variety of functional properties, such as ferroelectricity, magnetic ordering, high spin polarization of the charge carriers, multiferroicity and high-temperature superconductivity. This wide variety of functional properties of complex oxides combined with their structural compatibility facilitates epitaxial growth of oxide heterostructures with tailored functional properties for applications in oxide-based microelectronic devices.

The focus of the present thesis lies on the characterization of the photoinduced charge transport in two intriguing complex oxides of current scientific interest, namely the electron doped mixed valence manganite $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCeMO) and the ferroelectric LiNbO_3 (LNO).

The first part addresses the photoinduced charge transport in thin films of LCeMO grown on SrTiO_3 substrates. LCeMO, being the electron doped counterpart to well known hole doped manganites like $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, is of current interest for spintronic applications like spin-polarized p-n-junctions. The influence of the oxygen stoichiometry, the chemical phase separation of cerium and of the photogenerated charge carriers on the manganese valence and hence the electron concentration in the LCeMO films were investigated with X-ray-photoelectron spectroscopy. This measurements revealed an increase in electron doping by reduction of the oxygen content or by illumination with UV-light. Measurements of the temperature dependence of the resistance of the reduced LCeMO films showed a photoinduced insulator-metal transition. Analysis of the magnetoresistive properties of the samples in the illuminated and dark state clearly revealed that this insulator-metal transition is caused by a parallel conduction through the SrTiO_3 substrate.

The second part of this thesis is dedicated to the charge transport in single crystals of the uniaxial ferroelectric LNO. A comparison of the bulk conductivity of single domain crystals with the conductivity of multidomain crystals with numerous charged domain walls revealed an several orders of magnitude higher domain wall conductivity as compared to the bulk conductivity. Such domain wall conductivity could be observed in the illuminated as well as in the dark state, although the domain wall conductivity was much higher for super-bandgap illumination.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Ladungstransport in $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$-Dünnfilmen	17
2.1	Grundlagen	17
2.1.1	Die Perowskitstruktur	17
2.1.2	Strontiumtitanat	18
2.1.3	Dotierte Seltenerd-manganate	20
2.1.3.1	Einleitung	20
2.1.3.2	Kristallstruktur	21
2.1.3.3	Elektronische und magnetische Eigenschaften	23
2.1.3.4	Ladungstransport	30
2.1.3.4.1	Variable-Range-Hopping	32
2.1.3.4.2	Polaronhopping	34
2.1.3.4.3	Ladungstransport in der isolierenden Phase	36
2.1.3.4.4	Ladungstransport in der metallischen Phase	38
2.1.3.5	Magnetwiderstand	38
2.1.3.6	Photoleitfähigkeit	41
2.1.3.7	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$	43
2.2	Motivation	46
2.3	Verwendete Proben	48
2.4	Analyse der Manganvalenz mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie	50
2.4.1	Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	50
2.4.2	Messaufbau	52
2.4.3	Kalibrierung	55
2.4.4	Messergebnisse	56
2.4.5	Diskussion	59
2.5	Photoleitfähigkeit und magnetoresistiver Effekt	63
2.5.1	Messaufbau	63
2.5.2	Photoleitfähigkeit	65
2.5.2.1	Unbehandeltes $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	65
2.5.2.2	Leicht reduziertes $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	67
2.5.2.3	Stark reduziertes $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	68
2.5.2.3.1	Photowiderstand	68
2.5.2.3.2	Strom-Spannungs-Kennlinien	70
2.5.2.3.3	Temperaturabhängigkeit des Dunkelwiderstands	73

2.5.3	Magnetwiderstand	76
2.5.3.1	Probe C, ungeheizt	77
2.5.3.2	Probe C, stark reduziert	78
2.5.3.3	Probe D, stark reduziert	81
2.5.3.4	Referenzmessung am SrTiO ₃ -Substrat	86
2.5.4	Diskussion	87
2.6	Zusammenfassung	91
3	Domänenwandleitfähigkeit in LiNbO₃-Einkristallen	93
3.1	Motivation	93
3.2	Grundlagen	94
3.2.1	Kristallstruktur und Ferroelektrizität	94
3.2.2	Domänenwandleitfähigkeit	98
3.2.3	Intrinsische und extrinsische Defekte	99
3.2.4	Ladungstransport und Polaronen in LiNbO ₃	102
3.2.5	Photogenerierte Ladungsträgerdichte bei konstanter Beleuchtung . .	108
3.2.5.1	Direkte Anregung und Rekombination zwischen den Bändern	109
3.2.5.2	Rekombination über eine tiefe Störstelle: Das Ein-Zentrum- Modell	110
3.2.5.3	Das Zwei-Zentren-Modell	112
3.3	Verwendete LiNbO ₃ -Proben	115
3.4	Messaufbau	119
3.5	Messergebnisse	121
3.5.1	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	121
3.5.2	Einfluss des pyroelektrischen Stroms	128
3.5.3	Strom-Spannungs-Kennlinien	130
3.5.4	Spektrale Abhängigkeit des Photostroms	130
3.5.5	Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	134
3.5.5.1	Probe 1	136
3.5.5.2	Probe 2	138
3.5.5.3	Probe 3	140
3.5.5.4	Probe 4	142
3.5.6	Relaxation des Photostroms	143
3.6	Diskussion	147
3.6.1	Bandverbiegung an der geladenen Domänenwand	147
3.6.2	Rolle der Grenzfläche zwischen LiNbO ₃ und Kontaktelektrode . . .	148
3.6.3	Einfluss der Beleuchtung	151
3.6.4	Dunkelleitfähigkeit der Proben 2 und 3	151

3.7 Zusammenfassung	153
3.8 Ausblick	154
Literaturverzeichnis	157
Publikationsliste	177
Danksagung	178
Erklärung	179

Abbildungsverzeichnis

2.1	Perowskit Struktur	18
2.2	Kristallstruktur von LaMnO_3	22
2.3	Effektive Dotierung von LaMnO_3 durch Sauerstoff-Fehlstellen	24
2.4	Elektronische Struktur von LaMnO_3	24
2.5	Doppelaustausch	25
2.6	Zustandsdichte mit Anderson-Lokalisierung	29
2.7	Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	30
2.8	Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$	44
2.9	Messaufbau XPS	53
2.10	Spektrale Intensitätsverteilung der Hg-Dampf Lampe	54
2.11	Energieniveauschema XPS	55
2.12	LCeMO Übersichtsspektrum	56
2.13	La 4d Spektrum	58
2.14	Mn 3s Spektrum	59
2.15	Messaufbau	63
2.16	Transmission des optischen Aufbaus	65
2.17	Temperaturverlauf des Widerstands von unbehandeltem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	66
2.18	Temperaturverlauf des Widerstands und Photowiderstand von leicht reduziertem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	67
2.19	Temperaturverlauf des Widerstands von stark reduziertem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	69
2.20	Photowiderstand von stark reduziertem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	70
2.21	I-U-Kennlinien der Proben B und C	71
2.22	I-U-Kennlinien der Probe D	72
2.23	Vergleich verschiedener Transportmodelle mit dem gemessenem Widerstand von stark reduziertem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	74
2.24	Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur: Probe C, ungeheizt	77
2.25	Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke: Probe C, ungeheizt	78
2.26	Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur: Probe C, stark reduziert	79
2.27	Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands: Probe C, stark reduziert, abgedunkelt	80
2.28	Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands: Probe C, stark reduziert, beleuchtet	82

2.29	Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur: Probe D, stark reduziert	83
2.30	Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands: Probe C, stark reduziert, beleuchtet	84
2.31	Temperaturverlauf des Widerstands von reduziertem SrTiO_3	86
2.32	Magnetwiderstand von reduziertem SrTiO_3	87
3.1	Einheitszelle von LiNbO_3 in der ferroelektrischen Phase	95
3.2	Domänen in LiNbO_3	97
3.3	Domänenwandleitfähigkeit in LiNbO_3	98
3.4	Polaronische Zustände in der LiNbO_3 -Bandlücke	104
3.5	Temperaturabhängigkeit der Polaronendichte in LiNbO_3	106
3.6	Ein-Zentrum-Modell	110
3.7	Zwei-Zentren-Modell	112
3.8	Mehrdomänige LiNbO_3 -Probe	116
3.9	Maximal geladene Domänenwand	117
3.10	Optischer Absorptionskoeffizient	118
3.11	Probe 1 bis 3: Probenkontaktierung	119
3.12	Transmission der Cr/Au-Elektrode	120
3.13	Probe 4: Probenkontaktierung für die Widerstandsmessung	120
3.14	Arrheniusgraph der Leitfähigkeit	121
3.15	Domänenwandleitfähigkeit	123
3.16	Probe 4: Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit	125
3.17	Einfluss des pyroelektrischen Stroms	129
3.18	Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben 1 bis 3	131
3.19	Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe 4	132
3.20	Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge	133
3.21	Probe 1: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	135
3.22	Probe 2: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	139
3.23	Probe 3: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	141
3.24	Probe 4: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	142
3.25	Relaxation des Photostroms	144
3.26	Bandverbiegung an der Domänenwand	148
3.27	Banddiagramm an der Grenzfläche Metallelektrode/Domänenwand	149

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der Studien zu $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$	46
2.2	$\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Proben	48
2.3	Charakteristische Röntgenstrahlung: Mg-Anode	53
2.4	Gemessene Mangan Valenzen	60
2.5	Auswertung der Mangan Valenzen	62
3.1	LiNbO_3 -Proben	118
3.2	Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit von LiNbO_3	126
3.3	Aktivierungsenergien der Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger . . .	127
3.4	Probe 1: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	138
3.5	Probe 2: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	140
3.6	Probe 3: Intensitätsabhängigkeit des Photostroms	142
3.7	Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger in LiNbO_3	146
3.8	Domänenwandleitfähigkeit bei 300 K	150

1 Einleitung

Oxide sind in der Natur allgegenwärtig, beinahe die gesamte Erdkruste setzt sich aus ihnen zusammen [187]. Genauso allgegenwärtig ist ihre technologische Verwendung in der Mikroelektronik. Die Verwendung der Oxide in der Elektronik beschränkte sich ursprünglich auf ihre Nutzung als Isolatoren. So wäre der Erfolg der siliziumbasierten CMOS-Technologie kaum denkbar ohne die hervorragenden isolierenden Eigenschaften von Siliziumdioxid.

Die Vorzüge der Oxide beschränken sich aber nicht nur auf ihre Eigenschaft als Isolator und Dielektrikum. Insbesondere die Materialklasse der komplexen Übergangsmetalloxide weist ein breites Spektrum interessanter Verbindungen mit funktionellen Eigenschaften wie z.B. Ferroelektrizität, magnetische Ordnung, Multiferroizität, Hochtemperatursupra-leitung, hohe Spinpolarisation der Ladungsträger und Isolator-Metall-Übergänge auf [20]. Durch die starke Wechselwirkung der Ladungs-, Gitter-, Spin- und Orbitalfreiheitsgrade in dieser Materialklasse, lassen sich die aufgezählten Eigenschaften durch Veränderungen der Zusammensetzung oder durch externe Störungen wie mechanische Verspannung, elektrische und magnetische Felder oder durch photonische Anregung beeinflussen und auf gewünschte Werte einstellen [187]. Der hohe Grad an Abstimmbarkeit der physikalischen Eigenschaften und die strukturelle Kompatibilität der einzelnen Verbindungen untereinander ermöglicht die Herstellung von Heterostrukturen mit maßgeschneiderten elektronischen Funktionalitäten für Anwendungen in der oxidbasierten Mikro- und Nanoelektronik. Dieses auch als Oxidelektronik bezeichnete Forschungsgebiet erfreut sich seit mehreren Jahrzehnten eines regen Interesses und einer raschen Entwicklung.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene aktuell intensiv erforschte komplexe Übergangsmetalloxide im Hinblick auf ihre elektronischen Transporteigenschaften insbesondere unter optischer Anregung untersucht. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um auf SrTiO_3 gewachsene $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten und um Einkristalle des Ferroelektrikums LiNbO_3 . Der Themenauswahl entsprechend ist diese Arbeit in zwei Teile gegliedert.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) werden die Messungen der Transporteigenschaften der $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten behandelt. $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ ordnet sich in die Materialklasse der gemischtvalenten Manganate ein. Der elektronische Ladungstransport in diesen Materialien ist stark mit der magnetischen Ordnung gekoppelt und lässt sich durch externe magnetische Felder stark verändern. Der Phasenübergang vom paramagnetischen zum ferromagnetischen Zustand geht in diesen Materialien gewöhnlich mit einem Übergang vom isolierenden zum metallischen Zustand einher und die Ladungsträger

weisen in der metallischen Phase einen hohen Grad der Spinpolarisation auf. Letztgenannte Eigenschaft ist von besonderem Interesse für das Forschungsgebiet der Spintronik, in welchem der Versuch unternommen wird neben der Elektronenladung auch die Polarisation der Elektronenspins für die Zwecke der elektronischen Datenverarbeitung zu verwenden. Die grundlegenden Eigenschaften der gemischtvalenten Manganate werden in Abschnitt 2.1.3.7 erläutert.

$\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ weist nominell eine Elektronendotierung auf und hebt sich dadurch von den anderen gemischtvalenten Manganaten, welche meistens eine Lochdotierung aufweisen, ab. Das Interesse an $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ begründet sich darin, dass die Realisierung von manganatbasierten p-n-Übergängen für spinpolarisierte Ströme die Verfügbarkeit von elektronendotierten gemischtvalenten Manganaten erfordert. Leider weisen $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filme eine Tendenz zur chemischen Phasensegregation der Cer-Dotanden und zum Einbau von überschüssigem Sauerstoff auf, wodurch die nominelle Elektronendotierung zu einer Lochdotierung kompensiert wird. Allerdings lässt sich der überschüssige Sauerstoff durch Ausheizen im Vakuum entfernen und eine Elektronendotierung herbeiführen. Die Messungen der Manganvalenz und damit der Elektronenkonzentration in Proben mit verschiedenem Grad der chemischen Phasensegregation und mit variierender Sauerstoffstöchiometrie mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden in Abschnitt 2.4 vorgestellt. Insbesondere wird die Möglichkeit der Erhöhung der Elektronenkonzentration durch Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem SrTiO_3 in den Manganatfilm aufgezeigt. Anschließend werden in Abschnitt 2.5 die Messungen der Transporteigenschaften der einzelnen Proben dargestellt und der Einfluss von Dotierung, Sauerstoffstöchiometrie, Beleuchtung und insbesondere die Rolle des Substrats diskutiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit (Kapitel 3) ist dem momentan intensiv erforschten Thema der Leitfähigkeit geladener Domänenwände in ferroelektrischen LiNbO_3 -Einkristallen gewidmet. Nach einer kurzen Darstellung der Grundlagen und des Stands der Forschung in Abschnitt 3.2 werden in Abschnitt 3.5 Messungen der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der LiNbO_3 -Kristalle vorgestellt. Die Transporteigenschaften der geladenen Domänenwände werden indirekt durch den Vergleich der gemessenen Volumenleitfähigkeit in eindomänigem LiNbO_3 mit der Leitfähigkeit durch mehrdomänige LiNbO_3 Kristalle mit zahlreichen geladenen Domänenwänden bestimmt.

2 Ladungstransport in $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten

2.1 Grundlagen

2.1.1 Die Perowskitstruktur

Als Perowskit im ursprünglichen Sinne wird das von Gustav Rose im Jahre 1839 beschriebene und von ihm nach dem russischen Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski benannte CaTiO_3 bezeichnet [185]. Im erweiterten Sinne werden heute alle komplexen Oxide mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 , welche in der gleichen Struktur kristallisieren wie CaTiO_3 als Perowskite bezeichnet.

Abbildung 2.1 zeigt die Einheitszelle einer idealen kubischen Perowskitstruktur. Diese Struktur kann als kubisch dichteste Kugelpackung von A-Kationen und Sauerstoffanionen mit B-Kationen in den nur von Sauerstoff umgebenen Oktaederlücken betrachtet werden. Aus der geometrischen Anordnung der Ionen ergibt sich folgende Beziehung zwischen den Ionenradien:

$$R_A = R_O \quad , \quad (2.1)$$

$$R_B = (\sqrt{2} - 1)R_O \quad . \quad (2.2)$$

Ausgehend von den Gleichungen (2.1) und (2.2) kann der GOLDSCHMIDTSCHEN Toleranzfaktor t [65] wie folgt definiert werden :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad . \quad (2.3)$$

Für $0,89 < t < 1,02$ kann eine Verbindung in der Perowskitstruktur kristallisieren, wobei für $t \neq 1$ eine niedrigersymmetrische Einheitszelle realisiert wird.

Die herausragende Bedeutung der Perowskitstruktur ergibt sich daraus, dass eine Vielzahl von Verbindungen mit interessanten funktionellen Eigenschaften in dieser Struktur kristallisieren, wie z.B. das paraelektrische SrTiO_3 , das ferroelektrische BaTiO_3 , das ferromagnetische SrRuO_3 , das antiferromagnetische LaMnO_3 und das multiferroische BiFeO_3 . Die strukturelle Kompatibilität der aufgezählten Materialien ermöglicht das epitaktische Wachstum von Schichtsystemen mit maßgeschneiderten funktionellen Eigenschaften für die Oxidelektronik und Spintronik. Für eine Einführung in diese spannende Forschungsrichtung sei an dieser Stelle auf den ausführlichen Übersichtsartikel von BIBES et al. [20]

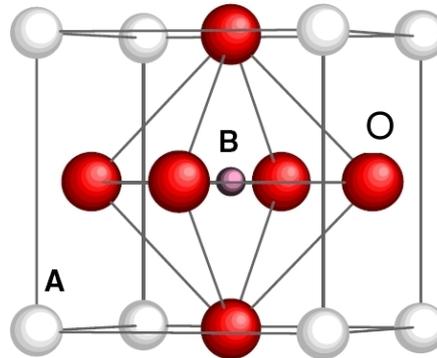


Abbildung 2.1: Die Elementarzelle der unverzerrten kubischen Perowskitstruktur, mit der allgemeinen chemischen Formel ABO_3 , ist aufgebaut aus einem Quader, an dessen Ecken sich die A-Kationen aufhalten. In der Raummitte des Quaders befindet sich das B-Kation, welches von einem Oktaeder aus Sauerstoffionen umgeben ist. (reproduziert aus [42])

verwiesen.

2.1.2 Strontiumtitanat

Das Strontiumtitanat ($SrTiO_3$, STO) ist sowohl als Substrat für das epitaktische Wachstum von anderen funktionellen Perowskiten, als auch aufgrund seiner intrinsischen Eigenschaften von großer technologischer und wissenschaftlicher Bedeutung. Im Folgenden sollen einige für die vorliegende Arbeit relevante Eigenschaften kurz vorgestellt werden.

Bei Raumtemperatur liegt STO in der kubischen Perowskitstruktur mit einer Gitterkonstante von $3,905 \text{ \AA}$ vor. Zwischen 105 K und 110 K erfährt es, durch Rotation benachbarter TiO_6 -Oktaeder um einen kleinen Winkel in entgegengesetzte Richtung [49, 116], einen strukturellen Phasenübergang zweiter Ordnung, von kubischer zu tetragonaler Struktur.

Stöchiometrisches STO ist ein guter Isolator mit einer indirekten Bandlücke von $3,25 \text{ eV}$ und einer direkten Bandlücke von $3,75 \text{ eV}$ [13]. Bei Raumtemperatur hat es einen spezifischen Widerstand von mehr als $10^8 \Omega m$ [96]. Das Valenzband wird von den Sauerstoff-2p-Orbitalen gebildet und das Leitungsband von den 3d-Orbitalen des Titans [94].

Die Leitfähigkeit des STO kann durch die Dotierung mit Fremdatomen oder durch das Einbringen von Sauerstoff-Fehlstellen erhöht werden. Die Substitution von Ti^{4+} durch Kationen höherer Valenz wie Nb^{5+} oder die Substitution von Sr^{2+} durch Fe^{3+} oder La^{3+} führt zu einer Elektronendotierung. Weniger geläufig, aber möglich ist die Substitution

von Ti^{4+} durch In^{3+} oder Sc^{3+} Ionen, was eine Lochdotierung bewirkt. Durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre kann Sauerstoff aus dem STO diffundieren, was zur Bildung von Sauerstoffvakanz und aufgrund der Ladungserhaltung im Kristall zu einer Elektronendotierung führt. Die Sauerstoffdiffusion ist hierbei durch das Vorhandensein von Dislokationen begünstigt [140]. Die Konzentration von Sauerstoff-Fehlstellen ist entlang von Dislokation entsprechend höher, was auch eine höhere Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit an diesen Stellen nach sich zieht. Der Transport von Sauerstoff entlang von Dislokationen kann auch bei Raumtemperatur unter angelegtem elektrischem Feld erfolgen. Dies ermöglicht es, leitfähige Kanäle mittels elektrischer Spannung zu erzeugen und bei umgekehrter Polarität zu löschen [179]. Dieser in der Literatur als „Resistive Switching“ bekannte Effekt wird momentan intensiv im Hinblick auf die technologische Anwendung als nichtflüchtiger Datenspeicher untersucht [10, 203].

Reduziertes STO weist schon bei recht kleinen Elektronenkonzentrationen von $n_c = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ metallische Leitfähigkeit mit sehr hoher Ladungsträgermobilität von bis zu $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 10 K auf [50, 174]. Der isolierende Charakter von STO mit Elektronenkonzentrationen kleiner als n_c wird durch die Bildung von kleinen Polaronen erklärt [43] (siehe auch Abschnitt 2.1.3.4.2). Der Übergang vom isolierenden zum metallischen Zustand bei Steigerung der Elektronenkonzentration über den kritischen Wert n_c wird für gewöhnlich als ein MOTTscher Isolator-Metall-Übergang gedeutet [128, 110].

Da der Magnetwiderstand MR in Leitern folgender Gleichung genügt (siehe z.B. [111]):

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \propto \mu B^2 \quad , \quad (2.4)$$

führt die hohe Ladungsträgermobilität im metallischen SrTiO_3 bei tiefen Temperaturen zu einem ausgeprägten positiven Magnetwiderstand. So haben FREDERIKSE et al. [51] in Nb-dotiertem oder reduziertem SrTiO_3 bei 4,2 K einen Magnetwiderstand von 0,3% bei 0,8 T und eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands gemessen. Bei höheren Feldern wurde eine Abweichung von der quadratischen Feldabhängigkeit und ein Magnetwiderstand von bis zu 20% bei 8 T gemessen [189]. LIU et al. [110] haben in stark reduziertem STO einen außerordentlich großen positiven Magnetwiderstand von bis zu 3000% bei 2 K und 9 T messen können.

Da in dieser Arbeit der Fokus auf die Transporteigenschaften gelegt wird, soll auf weitere bedeutende Eigenschaften und deren mikroskopische Ursachen, wie etwa:

- das ferroelektrische Verhalten unter mechanischer Verspannung,

- die Vielfalt möglicher Oberflächenrekonstruktionen,
- die hohe Dielektrizitätskonstante, die das STO zu einem möglichen Kandidaten für alternative Gate-Oxide in Feldeffekttransistoren macht,
- oder die Existenz eines zweidimensionalen Elektronengases an der Grenzfläche zu LaAlO_3 ,

welche jeweils ein ganz eigenes vielfältiges Forschungsgebiet darstellen, an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

2.1.3 Dotierte Seltenerd-manganate

2.1.3.1 Einleitung

Als dotierte Seltenerd-manganate werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ bezeichnet. Hierbei bezeichnet R ein dreiwertiges Seltenerdkation wie La^{3+} oder Pr^{3+} und A ein an die Stelle der Seltenerdkationen dotiertes, zwei- oder vierwertige Kationen bildendes Element wie beispielsweise Ca^{2+} , Sr^{2+} oder Ce^{4+} . Diese Verbindungen rückten in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses, als 1950 durch JONKER und VAN SANTEN [92, 191] das Phänomen entdeckt wurde, dass der antiferromagnetische Isolator LaMnO_3 durch Dotierung mit 25-40% Ca, Sr oder Ba beim Abkühlen ab einer bestimmten Temperatur in einen ferromagnetischen Zustand mit metallischer Leitfähigkeit übergeht. Diese Korrelation von ferromagnetischer Ordnung und metallischer Leitfähigkeit wurde von ZENER [220] durch das Modell des Doppelaustauschs erklärt. Hierbei handelt es sich um eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen, die durch den Transfer eines Elektrons zwischen den 3d-Orbitalen von Mn^{3+} und Mn^{4+} mittels eines dazwischen liegenden Sauerstoff-2p-Orbitals erfolgt. Der 1954 von VOLGER [194] entdeckte isotrope negative Magnetwiderstand, von bis zu 10% in Magnetfeldern der Größe 0,1 T in polykristallinen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Proben konnte ebenfalls durch den Doppelaustausch erklärt werden.

Die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung hochwertiger epitaktischer Dünnschichten, wie die gepulste Laserdeposition (PLD) verlieh der Manganatforschung neuen Aufschwung. In derart präparierten einkristallinen $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filmen konnten VON HELMOLT et al. [77] einen sehr hohen negativen Magnetwiderstand von bis zu 60% messen. Ein derartiger Effekt wurde später auch von JIN et al. [91] in $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Filmen gemessen und auf den Namen „kolossaler Magnetwiderstand“ (colossal magnetoresistance, CMR) getauft.

Der kolossale Magnetwiderstand und der mit dem magnetischen Phasenübergang einhergehende Isolator-Metall-Übergang in den dotierten Manganen weisen auf eine starke Kopplung der Ladungs- und Spinfreiheitsgrade in dem System hin. Die Manganate weisen darüber hinaus auch eine starke Kopplung der Elektronen an die Gitter- und Orbitalfreiheitsgrade auf. Die Kopplung der einzelnen Freiheitsgrade, mit vergleichbarer Kopplungsstärke untereinander, führt zur Ausbildung eines sehr sensiblen Phasengleichgewichts. Dieses kann durch Dotierung, Temperatur oder externe Störungen wie Magnetfelder, elektrostatische Felder [8], elastische Verspannung [183] oder Beleuchtung [125] leicht zu gunsten einer Phase verschoben werden. So lässt sich z.B. durch Anlegen eines hinreichend starken Magnetfelds das System von einem isolierenden in einen metallischen Zustand versetzen. Die vielfältigen Möglichkeiten, durch geeignete Dotierung eine außerordentliche Sensitivität auf die genannten Einflüsse zu erzielen, machen die dotierten Manganate zu sehr reizvollen Materialien für verschiedene Anwendungen als Sensor; und die starke Kopplung des Ladungstransports an die ferromagnetische Ordnung und die damit einhergehende hohe Spinpolarisation der Leitungselektronen versprechen vielfältige Anwendungen in der Spintronik.

Nach dieser kurzen motivierenden Vorstellung der mannigfachen physikalischen Besonderheiten der dotierten Seltenerd-manganate soll im Folgenden eine kurze Einführung in die für das Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundlagen der Manganatphysik erfolgen. Hierbei sind die Erläuterungen weitestgehend an die hervorragenden Übersichtsartikel [32, 147, 33, 44, 42] angelehnt.

2.1.3.2 Kristallstruktur

Die undotierte Stammverbindung RMnO_3 kristallisiert in der Perowskitstruktur. Für LaMnO_3 , der Stammverbindung des in dieser Arbeit intensiv untersuchten $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$, lässt sich aus den Radien für die einzelnen Ionen (entnommen aus [32]):

$$R(\text{La}^{3+}) = 0,136 \text{ nm} \quad R(\text{Mn}^{3+}) = 0,0645 \text{ nm} \quad R(\text{O}^{2-}) = 0,140 \text{ nm}$$

gemäß Gleichung (2.3) der Toleranzfaktor bestimmen zu $t = 0,954$. Das heißt, die Ionenradien erlauben zwar keine Kristallisation in der kubischen Perowskitstruktur, aber es ist noch möglich, die Fehlpassung der Ionenradien durch eine Verzerrung der Perowskitstruktur zu kompensieren (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Der Radius des Mn^{3+} -Ions ist gemäß Gleichung (2.2) zu groß, hierdurch stehen die Mn-O-Bindungen unter Druckspannung, was zu einer Verkippung der MnO_6 -Oktaeder und damit zu einer Reduktion der

Mn-O-Mn-Bindungswinkel führt. Hinzu kommt eine durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufene tetragonale Verzerrung des Sauerstoffoktaeders um das Mn^{3+} -Ion. Die resultierende Kristallstruktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Mn-O-Mn-Bindungswinkel in der verzerrten Perowskitstruktur des LaMnO_3 beträgt 155° [32] statt 180° , was zu einer Verringerung des Überlapps von Mn-3d- und O-2p-Orbitalen und damit zu einer Verminderung der Leitungsbandbreite führt (siehe auch Kapitel 2.1.3.3).

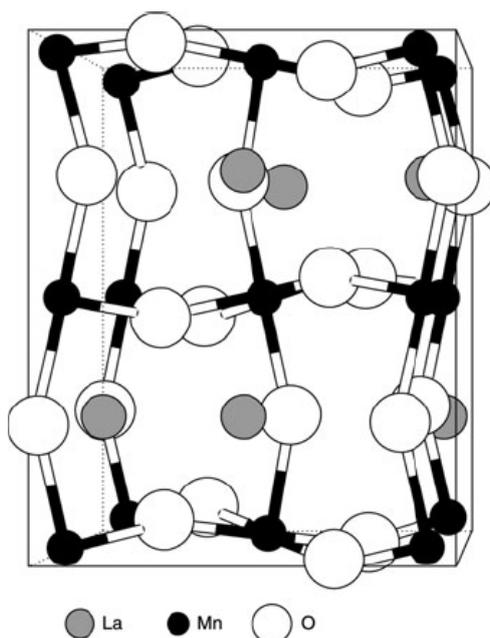


Abbildung 2.2: Durch Gitterfehlpassung und Jahn-Teller Effekt verzerrte Perowskitstruktur von LaMnO_3 (reproduziert aus [71]).

LaMnO_3 ist robust bezüglich chemischer Substitution des La^{3+} -Kations mit den meisten divalenten Ionen, so lässt sich im Falle von Ca und Sr ein beliebiger Anteil von La^{3+} -Ionen ersetzen [32]. Chemische Substitution des La^{3+} -Kations durch divalente Kationen wie Ca^{2+} oder Sr^{2+} versetzt einen entsprechenden Teil der Mn-Ionen in einen Mn^{4+} -Zustand, mit einem Ionenradius von 0,053 nm [32]. Dies und die Tatsache, dass Mn^{4+} nicht Jahn-Teller-aktiv ist, führen zu einer Erhöhung des Mn-O-Mn Bindungswinkels und haben somit einen positiven Effekt auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Dotierung mit tetravalentem Cer versetzt einen entsprechenden Anteil von Mn-Ionen in einen Mn^{2+} Zustand, der ebenfalls nicht Jahn-Teller-aktiv ist. Der Radius der Mn^{2+} -Ionen ist mit 0,083 nm [32] sogar noch größer als der von Mn^{3+} . Der Mn-O-Mn Bindungswinkel müsste, im Vergleich zu mit divalenten Ionen dotiertem LaMnO_3 , kleiner und die Leitfähigkeit entsprechend geringer ausfallen. Der Ionenradius des Ce^{4+} beträgt nur 0,097 nm [166] und ist somit erheblich kleiner als der des La^{3+} . Aus dem Durchschnitt der

jeweiligen Ionenradien lässt sich der Goldschmidtsche Toleranzfaktor für $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ berechnen als $t=0,89$, was mit der Toleranzgrenze der Perowskitstruktur übereinstimmt. Aufgrund dieser erheblichen Gitterfehlpassung ist eine Substitution der Lanthankationen nur in einem beschränkten Kompositionsbereich von 0% bis ca. 30% Cer und nur in Dünnschichten realisierbar [143]; wobei auch in diesem Kompositionsbereich mit erheblicher und stark von den Präparationsbedingungen abhängiger chemischer Segregation des Cers zu rechnen ist [217, 205].

2.1.3.3 Elektronische und magnetische Eigenschaften

Da das Leitungsband der Seltenerd-manganate im wesentlichen von den 3d-Schalen der Mangan-Ionen gebildet wird, ist eine genaue Betrachtung der elektronischen Struktur des Mangan-Ions für ein Verständnis der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Manganate sehr hilfreich. Die Ionenvalenzen von LaMnO_3 betragen La^{3+} , Mn^{3+} , O^{2-} . Chemische Substitution eines Teils der La^{3+} -Ionen durch zwei- oder vierwertige Ionen zwingt aufgrund der Erhaltung der Ladungsneutralität im Kristall einem entsprechenden Anteil der Mn^{3+} -Ionen eine andere Valenz auf. So führt die Dotierung mit zweiwertigen oder vierwertigen Ionen wie z.B. Sr^{2+} , Ca^{2+} bzw. Ce^{4+} , Te^{4+} , Sn^{4+} zu einer gemischten Manganvalenz von $\text{Mn}^{3+/4+}$ bzw. $\text{Mn}^{3+/2+}$, was man auch als Loch- bzw. Elektronendotierung betrachten kann. Eine weitere Möglichkeit, die Valenz der Mn-Ionen zu beeinflussen, besteht in der Variation der Sauerstoffstöchiometrie. Ein Sauerstoffüberschuss, welcher in Ermangelung von Zwischengitterstellen nur durch Kationvakanzten realisiert werden kann, treibt die Manganvalenz in Richtung $\text{Mn}^{3+/4+}$ und ein Sauerstoffmangel in Richtung $\text{Mn}^{3+/2+}$. Somit kann die nominelle Dotierung einer Verbindung durch Abweichungen in der Sauerstoffstöchiometrie erheblich beeinflusst und sogar invertiert werden. Dies ist in Abbildung 2.3 am Beispiel von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ dargestellt.

In Abbildung 2.4 ist das Termschema des Mangan-Ions mit den Wertigkeiten Mn^{3+} , Mn^{4+} und Mn^{2+} dargestellt. In der 3d-Schale befinden sich jeweils vier, drei oder fünf Elektronen, womit diese gemäß der zweiten Hund'schen Regel eine maximale Spinkonfiguration annehmen. Bedingt durch die starke Coulombabstoßung der Elektronen in der 3d-Schale beträgt die Hund'sche-Kopplungsenergie J_H in den Manganaten ca. 1 eV [32]. Dies entspricht einer Aufspaltung der 3d-Schale für die zwei Spinorientierungen von $U_H = J_H \cdot (S(t_{2g}) + S(e_g)) = 2 \text{ eV}$, d.h. diese Energie muss aufgewendet werden, um den Spin eines 3d-Elektrons umzudrehen.

Das von dem Sauerstoffoktaeder erzeugte Kristallfeld hebt die Entartung der 3d-

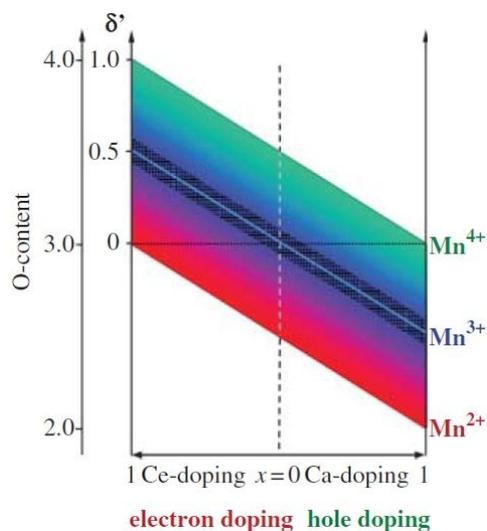


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der Mn-Valenz von $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ und $La_{1-x}Ce_xMnO_{3+\delta}$ in Abhängigkeit von der Dotierung mit Kalzium oder Cer (Abzisse) und Dotierung durch Variation des Sauerstoffgehaltes (Ordinate). (Abbildung reproduziert aus [133].)

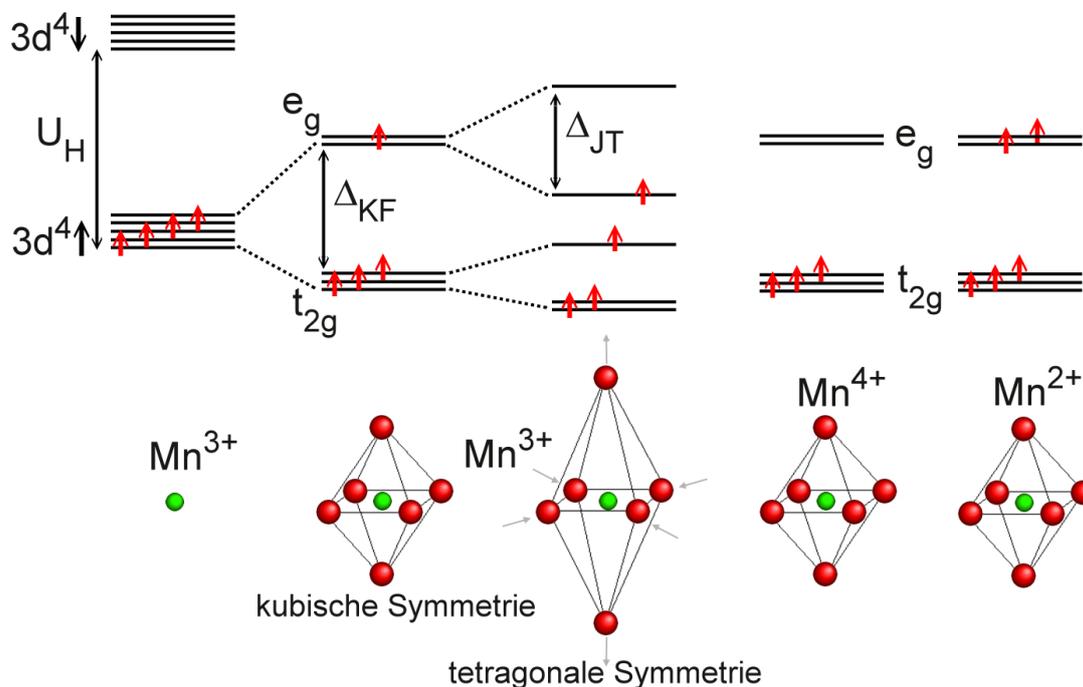


Abbildung 2.4: Termschema von Mangan-Ionen unter Berücksichtigung der Hund'schen Kopplung U_H , der Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} und des Jahn-Teller-Effektes Δ_{JT} (erstellt in Anlehnung an [182, 42]).

Orbitale des Mn-Ions auf. Im Falle eines ungestörten kubischen Oktaeders findet eine Aufspaltung in ein energetisch tiefer liegendes t_{2g} -Triplet und ein höher liegendes e_g -Dublett statt. Der energetische Abstand für undotiertes LaMnO_3 beträgt $\Delta_{KF} = 1,5$ eV [32]. Die Einfachbesetzung des entarteten e_g -Orbitals im Falle des Mn^{3+} -Ions erlaubt eine Reduktion der elektronischen Grundzustandsenergie durch Aufhebung der Entartung. Da die kubische Symmetrie des Sauerstoffoktaeders die Ursache für die Entartung des e_g -Orbitals darstellt, erfolgt die Aufhebung der Entartung durch tetragonale Verzerrung des Sauerstoffoktaeders. Ein derartiger Effekt wurde zuerst von Jahn und Teller für Moleküle beschrieben und wird deshalb als Jahn-Teller-Effekt bezeichnet. Die durch den Jahn-Teller-Effekt erfolgende Aufspaltung Δ_{JT} des e_g -Orbitals liegt zwischen 1,0 eV und 1,5 eV [42] und stellt somit eine sehr starke Kopplung des Leitungsbandedelektren an die Gitterfreiheitsgrade des Systems dar. Der Energiegewinn durch die Gitterverzerrung kann den Ladungsträger binden und führt somit zur Ausbildung eines kleinen Polarons (siehe auch Abschnitt 2.1.3.4.2), welches für gewöhnlich als Jahn-Teller-Polaron bezeichnet wird [148]. Im Falle der Mn^{2+} und Mn^{4+} Ionen ist eine Aufhebung der e_g -Entartung mit keinem Energiegewinn verbunden, weshalb bei ihnen die Jahn-Teller-Verzerrung ausbleibt.

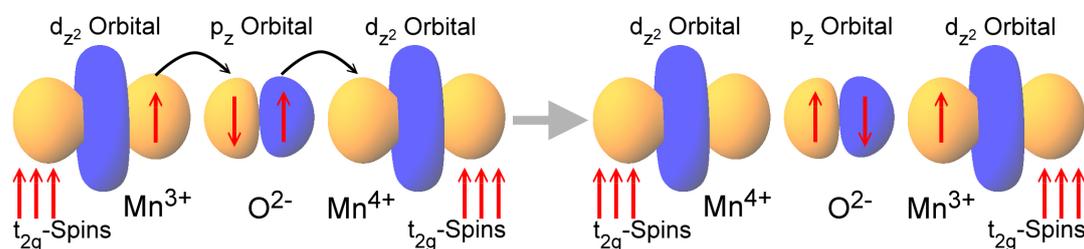


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Doppelaustausches. Die roten Pfeile stellen die Orientierung des Spins der beteiligten Elektronen dar. (Darstellung der Orbitale realisiert mit „Orbital Viewer“. Quelle: <http://www.orbitals.com/orb/ov.htm>)

Im Festkörper bilden die einzelnen Orbitale der Mn-Ionen durch Überlapp und Hybridisierung mit den Orbitalen der Nachbarionen Bänder einer endlichen Breite. Das Valenzband wird von den $\text{Mn-}t_{2g}$ - und $\text{O-}2p$ -Orbitalen gebildet und das Leitungsband von den $\text{Mn-}e_g$ -Orbitalen. Für undotiertes LaMnO_3 ist das untere e_g -Orbital der einzelnen Ionen einfach besetzt und eine Doppelbesetzung ist aufgrund der sehr starken Mott-Hubbard-Wechselwirkung U_{dd} ¹ von ca. 4 eV stark unterdrückt, womit LaMnO_3 ein Mott-Isolator ist. Der Ladungstransport kann nur durch Anregung in das obere e_g -Orbital erfolgen. Beide e_g -Orbitale bilden ca. 1 eV breite Bänder, welche aufgrund der Jahn-Teller-Aufspaltung durch eine indirekte Bandlücke von ca. 0,1 eV getrennt sind [32]. Durch Dotierung mit zwei- oder vierwertigen Ionen weist das untere bzw. obere e_g -Band eine der Dotierkon-

¹Energie, die erforderlich ist, um eine Doppelbesetzung eines 3d-Orbitals zu bewirken.

zentration entsprechende Teilfüllung auf, womit im gewöhnlichen Bändermodell ein Ladungstransport stattfinden könnte. Die Spins der Mangan-3d-Elektronen an den einzelnen Gitterplätzen sind aber aufgrund der starken Hund'schen Kopplungsenergie parallel ausgerichtet und eine Doppelbesetzung eines Orbitals ist auch hier durch die starke intraorbitale Abstoßung U_{dd} nicht möglich. Aufgrund dieser starken Elektronen-Korrelationen versagt das Bändermodell und der Ladungstransfer kann am ehesten durch ein Hüpfen eines e_g -Elektrons zwischen zwei Mangan-Ionen im Sinne eines „tight-binding“-Modells verstanden werden. Dieses Hüpfen ist stark von der relativen Orientierung der beteiligten t_{2g} -Spins abhängig und ist am Beispiel eines benachbarten Mn^{3+} - Mn^{4+} -Paares in Abbildung 2.5 dargestellt. Das e_g -Elektron des Mn^{3+} -Ions kann zu einem Mn^{4+} -Ion mittels eines dazwischen liegenden Sauerstoff-2p-Orbitals transferiert werden; hierbei findet der Transfer des Elektrons aus dem e_g -Orbital des Mn^{3+} -Ions in das Sauerstoff-2p-Orbital und der Transfer eines Elektrons gleichen Spins aus dem Sauerstoff-2p-Orbital in das e_g -Orbital des Mn^{4+} -Ions statt. Der gleichzeitige Transfer von zwei Elektronen brachte diesem Prozess den von ZENER [220] geprägten Namen „Doppelaustausch“ ein. Der Elektronentransfer zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} kann auch als der Transfer eines Lochs im unteren e_g -Orbital vom Mn^{4+} zum Mn^{3+} betrachtet werden. Der Austausch zwischen Mn^{2+} und Mn^{3+} läuft in analoger Weise ab und würde somit dem Transfer eines Elektrons im oberen e_g -Orbital vom Mn^{2+} zum Mn^{3+} entsprechen. Es ist ersichtlich, dass der Doppelaustausch zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} mit antiparalleler Orientierung der beteiligten Rumpfspins oder zwischen zwei Mn^{3+} -Ionen kraft der oben aufgeführten Argumente vernachlässigt werden kann. Eine genauere Behandlung durch ANDERSON und HASEGAWA [6] ergab unter Annahme klassischer t_{2g} -Spins $\vec{S}^{t_{2g}}$ und quantenmechanischer e_g -Spins \vec{s}^{e_g} , dass das Transferintegral zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} proportional ist zu $\cos(\frac{\Theta}{2})$, wobei Θ den Winkel zwischen den t_{2g} -Spins bezeichnet. Das Transferintegral ist zudem abhängig von dem Überlapp der Mn- e_g - und der O-2p-Orbitale und damit vom Mn-O-Mn-Bindungswinkel und dem Mn-O-Abstand. Das System kann somit durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$H_{DE} = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + h.c.) + \sum_{i,\sigma} E_i d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} - J_H \sum_i \vec{S}_i^{t_{2g}} \cdot \vec{s}_i^{e_g} + U_{dd} \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.5)$$

Hierbei stellt der erste Term das Hüpfen von e_g -Elektronen zwischen benachbarten Mn-Ionen dar, der zweite Term enthält die Kristallfeldenergie an den einzelnen Mn-Gitterplätzen, der dritte Term enthält die Hund'sche-Kopplung zwischen den t_{2g} -Spins und den e_g -Spins und der letzte Term enthält die intraorbitale Coulombabstoßung. Das Transferintegral t_{ij} lässt sich gemäß obiger Ausführungen wie folgt darstellen:

$$t_{ij} = t_0 \cos\left(\frac{\Theta_{ij}}{2}\right) \quad . \quad (2.6)$$

Hierbei enthält t_0 die Abhängigkeit von dem Mn-O-Mn-Bindungswinkel und dem Mn-O-Abstand und der zweite Faktor enthält mit dem relativen Winkel zwischen den lokalen t_{2g} -Spins Θ_{ij} die Abhängigkeit von der magnetischen Ordnung. Da die Delokalisation des e_g -Elektrons zwischen zwei benachbarten Mn-Ionen durch den Doppelaustausch mit einer Absenkung der kinetischen Energie des Elektrons verbunden ist, stellt der Doppelaustausch eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ - oder $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -Ionenpaaren dar.

Die Leitungsbandbreite W lässt sich nun durch einen statistischen Mittelwert des Transferintegrals t_0 und die Koordinationszahl der Mn-Ionen z definieren als:

$$W = 2zt_0 = 12t_0 \quad . \quad (2.7)$$

Für die paramagnetische Phase werden Bandbreiten von 1 bis 1,5 eV [32, 131] und für die ferromagnetische Phase ca. 2 eV [131] angegeben. Die einzelnen t_{ij} sind entsprechend der magnetischen Unordnung statistisch verteilt und stellen eine nicht-diagonale bzw. laterale Unordnung im Sinne der Anderson-Lokalisierung dar. Eine beliebig kleine Unordnung führt zur Lokalisierung von Zuständen an den Bandrändern und zur Ausbildung einer Mobilitätskante E_C und E'_C am unteren bzw. oberen Bandrand [129]. Dies ist in Abbildung 2.6(a) für das teilweise gefüllte untere e_g -Band eines lochdotierten Systems wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ veranschaulicht. Die energetische Position des Fermi-niveaus hängt von der Dotierkonzentration x und die energetische Position der Mobilitätskanten hängt vom Ausmaß der Unordnung ab. Bei einem kritischen Wert der Unordnung kann auch das gesamte Band lokalisieren, womit das System für alle x isolierend ist. Die Leitfähigkeit des Systems hängt also empfindlich von Dotierung und magnetischer Ordnung und damit der Temperatur ab. Die paramagnetische Phase ist somit isolierend und die ferromagnetische Phase kann metallische Leitfähigkeit aufweisen, was den experimentell beobachteten Isolator-Metall-Übergang und die Korrelation zwischen ferromagnetischer Ordnung und metallischer Leitfähigkeit qualitativ erklärt. Zusätzlich zur magnetischen Unordnung muss in den dotierten Manganaten noch die durch Dotierung und Störstellen hervorgerufene Unordnung des Kristallfelds berücksichtigt werden. Dies kann durch Annahme von statistisch verteilten E_i in Gleichung 2.5 erfolgen. In ihrer theoretischen Arbeit haben SHENG et al. [167] sogar postuliert, dass die beobachteten großen CMR-Werte ohne diese Kristallfeldfluktuationen nicht möglich wären.

Die Coulombwechselwirkung zwischen den lokalisierten Elektronen führt zu einer Modifikation der Zustandsdichte, die zur Ausbildung einer parabolischen Lücke, ferner Coulombblücke genannt, der Breite Δ_C um die Fermienergie führt. Dies ist in Abbildung 2.6(b) veranschaulicht. Dieser Effekt und seine Auswirkungen auf die Transporteigenschaften wurden ausführlich von EFROS und SHKLOVSKII [46] für ungeordnete Halbleiter beschrieben. Normalerweise ist Δ_C bei Raumtemperatur kleiner als die thermische Energie $k_B T$ und die Coulombblücke wird durch thermische Fluktuationen ausgewaschen, womit der Einfluss der Elektronenkorrelation erst bei sehr tiefen Temperaturen ins Gewicht fällt. Bei den Manganaten fällt Δ_C allerdings ungewöhnlich groß aus. So haben BISWAS et al. [21] mittels Rastertunnelspektroskopie in $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ eine Coulombblücke $\Delta_C \approx 0,4$ eV gemessen. SAITOH et al. [146] und SCHLUETER et al. [159] berichten in ihren Photoemissionstudien an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ von einer stark verringerten Emissionsintensität an der Fermienergie. LAIHO et al. [108] haben sehr umfangreiche Widerstandsmessungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ vorgenommen und stichhaltige Indizien für eine ca. 0,4 eV große Coulombbandlücke gewonnen. Einige theoretische Arbeiten [192, 167] konnten das typische Transportverhalten von dotierten Manganaten einschließlich Isolator-Metall-Übergang und kolossalem Magnetwiderstand durch Berücksichtigung dieser Elektronenkorrelation in gutem Einklang mit den experimentellen Beobachtungen modellieren. MILLIS et al. [119, 120, 118] haben gezeigt, dass die Kopplung der lokalisierten Ladungsträger an die Gitterschwingungen mittels der Jahn-Teller- und Breathing-Moden des Sauerstoffoktaeders in den Manganaten eine erhebliche Rolle spielen und dass der Metal-Isolator-Übergang ohne diese Kopplung mit dem reinen Doppelaustausch-Modell nicht quantitativ zu erklären sei. Diese Elektron-Phonon-Kopplung führt zur Ausbildung von großen Polaronen in der ferromagnetischen Phase und kann in der paramagnetischen Phase zur Ausbildung von kleinen Polaronen und einer polaronischen Pseudobandlücke an der Fermienergie führen. Eine solche ca. 0,11 eV breite polaronische Pseudobandlücke wurde von BISWAS et al. [21] gemessen. Für eine ausführliche Abhandlung zu dem Thema der Polaronphysik in den Manganaten sei an dieser Stelle auf den Übersichtsartikel von EDWARDS [44] verwiesen. Die konkreten Konsequenzen der hier beschriebenen Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Kopplung für den Ladungstransport werden in Kapitel 2.1.3.4 genauer erläutert.

In Abbildung 2.7 ist das Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dargestellt. Mit den obigen Erläuterungen zum Doppelaustausch lässt sich der Teil des Phasendiagramms mit Dotierkonzentrationen $x < 0,4$ erklären. Oberhalb der Curie-Temperatur T_C sind die Ladungsträger durch die magnetische Unordnung lokalisiert. Unterhalb von T_C kann es durch die einsetzende magnetische Ordnung zu einer Delokalisation der Ladungsträger kommen,

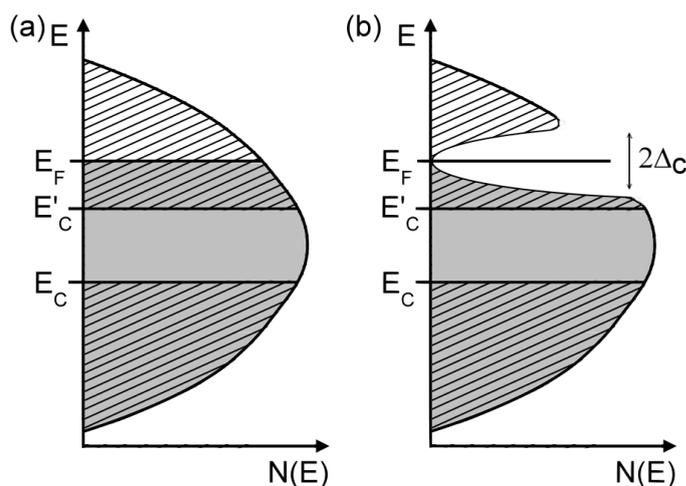


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung eines bis zur Fermienergie E_F gefüllten e_g -Bandes. Die durch Unordnung lokalisierten Zustände sind schraffiert dargestellt und die Mobilitätskanten sind mit E_C und E'_C gekennzeichnet. (b) Die Elektronenkorrelation führt zur Ausbildung einer parabolischen Lücke der Breite $2\Delta_C$ in der Zustandsdichte um die Fermieenergie, wenn diese in einem lokalisierten Bereich liegt.

so dass ab der Temperatur T_{IMT} ein Isolator-Metall-Übergang stattfindet. Die Isolator-Metall-Übergangstemperatur T_{IMT} muss nicht identisch mit T_C sein und bei $x < 0,2$ kann der Isolator-Metall-Übergang auch komplett ausbleiben.

Um den Rest des Phasendiagramms zu erklären, muss neben dem ferromagnetischen Doppelaustausch auch der Superaustausch berücksichtigt werden. Der Superaustausch ist ein Effekt in 2. Ordnung Störungstheorie, der das virtuelle Hüpfen von Elektronen zwischen Mn-3d- und O-2p-Orbitalen beschreibt. Die Art der magnetischen Ordnung, die diese Austauschwechselwirkung vermittelt, ist abhängig von der geometrischen Anordnung der Orbitale, ihrer Besetzung und dem Vorhandensein von Entartung und kann sowohl antiferro- als auch ferromagnetisch sein [66, 95]. Die resultierende magnetische Ordnung ist somit empfindlich von dem Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Mn^{3+} und Mn^{4+} bzw. Mn^{3+} und Mn^{2+} abhängig. In ihrer umfangreichen Neutronenbeugungsstudie an $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ -Verbindungen haben WOLLAN und KOEHLER [208] die magnetische Ordnung in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierkonzentration untersucht. Ferromagnetische Ordnung tritt nur in einem engen Bereich um $x = 0,3$ auf. Für $x = 0$ und $x > 0,5$ treten verschiedene antiferromagnetische Phasen auf. In den dazwischen liegenden Bereichen $0 < x < 2,5$ und $0,4 < x < 0,5$ konnten WOLLAN und KOEHLER sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Beugungsmuster messen. Dies interpretierte DE GENNES [59] als die Existenz einer Phase, in der die lokalen Spins gegen die ideale antiferromagnetische Ordnung verkantet sind². Diese Störung der antiferromagnetischen

²In der Literatur wird diese magnetische Ordnung auch als „canted spin phase“ oder „spin canting“

Ordnung wird laut DE GENNES durch bewegliche Löcher hervorgerufen, welche durch den Doppelaustausch die Spins der umliegenden t_{2g} -Elektronen ferromagnetisch ausrichten. Obwohl viele experimentelle Ergebnisse sich durch eine solche verkantete Spinstruktur erklären lassen, wurde sie noch nicht eindeutig nachgewiesen und befindet sich außerdem in einigen Fällen in Konkurrenz zum Modell der Phasenseparation. So haben KAGAN et al. [93] darauf hingewiesen, dass die Phase mit gekanteter Spinordnung für kleine Ladungsträgerdichten eine negative elektronische Kompressibilität $\frac{d^2 E}{dn^2}$ aufweist. Dies macht sie für eine Phasenseparation anfällig, bei der sich die meisten freien Ladungsträger in kleinen ferromagnetischen Clustern konzentrieren, während der restliche Kristall rein antiferromagnetisch bleibt. Für eine ausführliche Abhandlung über die Theorie und die experimentellen Nachweise der elektronischen Phasenseparation in gemischtvalenten Manganaten sei hier auf die Arbeit von DAGOTTO et al. verwiesen [33]. In beiden Fällen ist eine Beschreibung der Ladungsträger als aus Ladung und Magnonenwolke bestehende Quasiteilchen nötig. Diese Quasiteilchen werden in Analogie zu den gewöhnlichen Gitter-Polaronen als Spin-Polaronen oder magnetische Polaronen bezeichnet [31].

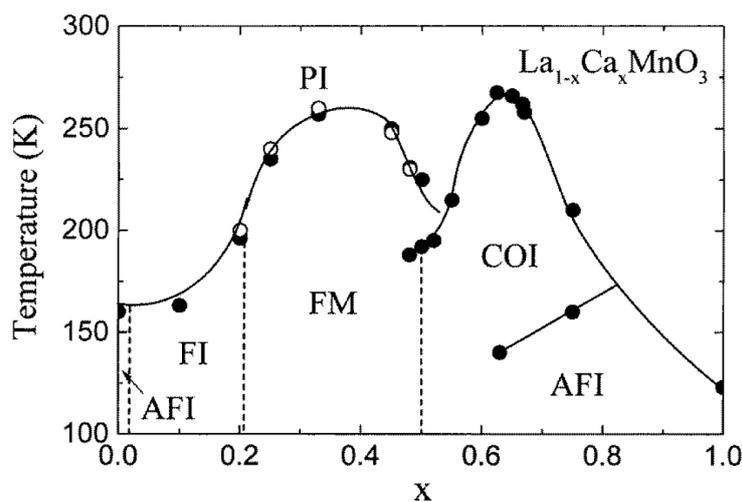


Abbildung 2.7: Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ reproduziert aus [142]. Die jeweiligen Abkürzungen bezeichnen folgende Phasen: PI - paramagnetisch isolierend, FM - ferromagnetisch metallisch, AFI - antiferromagnetisch isolierend, FI - ferromagnetisch isolierend, COI - ladungsgeordnet isolierend. Die in dem schwach dotierten Gebiet (FI) existierende Ladungsordnung bei LCMO ist nicht gekennzeichnet.

2.1.3.4 Ladungstransport

Im letzten Kapitel wurde die Natur des Isolator-Metall-Phasenübergangs in dotierten Manganaten erläutert. Hier sollen nun die Konsequenzen für den Ladungstransport und

bezeichnet.

insbesondere die einzelnen in der Literatur vorgeschlagenen Modelle für die Temperaturabhängigkeit des Widerstands vorgestellt werden. Für die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern σ gilt, mit der Ladungsträgerdichte n und der Mobilität μ , der wohlbekannte Ausdruck:

$$\sigma = en\mu \quad . \quad (2.8)$$

Die Ladungsträgerdichte in dotierten Manganaten wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ kann als $\frac{ex}{c^3}$ ausgedrückt werden, wobei c die Gitterkonstante und e die Elementarladung bezeichnet. Lokalisierte Ladungsträger unterliegen nicht einem kohärenten Bandtransport im extern angelegten Feld, sondern bewegen sich diffusiv durch thermisch aktiviertes Hüpfen zwischen den Mangan-Ionen, im Folgenden in Anlehnung an das englische Wort auch „Hopping“ genannt. Die Mobilität kann hierbei mittels der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung wie folgt dargestellt werden:

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad . \quad (2.9)$$

Hierbei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und D den Diffusionskoeffizient der Ladungsträger. Der Diffusionskoeffizient wird bestimmt durch das Quadrat des Abstands r zwischen zwei im Rahmen von $k_B T$ äquivalenten Zuständen, was bei hinreichend hohen Temperaturen der Gitterkonstante entspricht, und der Hüpf-frequenz bzw. Hüpfwahrscheinlichkeit der Ladungsträger $p(T)$:

$$D = r^2 p(T) \quad . \quad (2.10)$$

Da eine Doppelbesetzung von Mangan-3d-Orbitalen stark unterdrückt ist, muss in σ zusätzlich die Anzahl der für einen Hüpfprozess freien Stellen berücksichtigt werden - durch den Faktor $(x - 1)$ [211]. Somit resultiert für die Leitfähigkeit folgender Ausdruck:

$$\sigma = \frac{x(x - 1)}{c^3} \frac{e^2 r^2}{k_B T} p(T) \quad . \quad (2.11)$$

Die Hoppingfrequenz $p(T)$ enthält hierbei die für die jeweiligen Transportmodelle charakteristische Temperaturabhängigkeit. Für die Manganate werden in der Literatur diverse Polaronhopping [211, 44, 148]- und Variable-Range-Hopping-Modelle [193, 31, 198] oder aber auch Mischformen hiervon [108, 177] vorgeschlagen. Um etwas Klarheit zu verschaffen, sollen im Folgenden zuerst das Konzept des Variable-Range-Hoppings und dann des Polaronhoppings in Anlehnung an die Arbeiten von MOTT et al. [129, 9], EDWARDS [44] und EFROS und SHKLOVSKII [46, 45] vorgestellt werden. Anschließend soll dann auf das Zusammenwirken beider Effekte in den Manganaten eingegangen werden.

2.1.3.4.1 Variable-Range-Hopping

Wenn sich das Fermi-niveau in einem lokalisierten Bereich des Bandes befindet, so kann ein Ladungstransport entweder durch thermische Anregung in einen unbesetzten und nicht lokalisierten Teil des Bandes erfolgen oder durch thermisch aktiviertes Hopping zwischen den lokalisierten Zuständen. Erster Fall würde typischerweise bei hohen Temperaturen eintreten und zu einem normalen thermisch aktiviertem Bandtransport führen. Von größerem Interesse für die Manganate ist der zweite Fall. Hier gilt für die Hoppingfrequenz zwischen zwei lokalisierten Zuständen $p_{ij}(T)$:

$$p_{ij}(T) = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right) \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.12)$$

ω_0 bezeichnet hierbei die maximale Phononenfrequenz und ist mit der Debye-Temperatur Θ_D mittels $k_B \Theta_D = \hbar \omega_0$ verbunden. Für die Debye-Temperatur in den Manganaten werden Werte zwischen 464 und 812 K angegeben [44, 100], was einem ω_0 zwischen 6 und $10 \cdot 10^{13}$ Hz entspricht. r_{ij} ist der räumliche Abstand der beiden lokalisierten Zustände und a die Ausdehnung der zu den Zuständen gehörigen Wellenfunktion, entsprechend ist der Faktor $\exp(-2r_{ij}/a)$ das Quadrat des Überlapps der beiden Wellenfunktionen und proportional der Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen diesen Zuständen. Der zweite Faktor ist der BOLTZMANN-Term für die thermisch aktivierte Überwindung der energetischen Differenz E_{ij} zwischen den beiden Zuständen i und j . Die einzelnen E_{ij} sind hierbei zufällig zwischen 0 und einem Maximalwert E_d verteilt, welcher ein Maß für die Unordnung darstellt. An dem Hoppingtransport können nur Ladungsträger in einem Intervall von $k_B T$ um die Fermieenergie herum teilnehmen, was mit der Zustandsdichte am Fermi-niveau $N(E_F)$ als $2k_B T N(E_F)$ ausgedrückt werden kann. Daher ergibt sich für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = 2e^2 r_{ij}^2 N(E_F) \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right) \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.13)$$

Bei hohen Temperaturen findet ein Hopping vorzugsweise zwischen den nächsten Nachbarn ohne Rücksicht auf die energetische Differenz der beteiligten Zustände statt; mit absinkender Temperatur wird es hingegen günstiger, ein größeres r_{ij} und damit einen kleineren Überlapp der Wellenfunktionen in Kauf zu nehmen, um den BOLTZMANN-Term zu minimieren. Unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte in einem Intervall der Größe $k_B T$ um die Fermieenergie konnte MOTT [129] zeigen, dass die Hoppingwahrscheinlichkeit maximal wird für die folgende durchschnittliche Energiedifferenz E_M und den Hoppingabstand r :

$$E_M = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad , \quad (2.14)$$

$$r = (3/4) \left(\frac{3a}{2\pi N(E_F)k_B T} \right)^{1/4} , \quad (2.15)$$

womit die Leitfähigkeit dargestellt werden kann als:

$$\sigma = 2e^2 r^2 N(E_F) \frac{\omega_0}{2\pi} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \right] \propto T^{-1/2} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \right] , \quad (2.16)$$

$$T_M = \frac{\alpha_M}{k_B N(E_F) a^3} , \quad \alpha_M = 10 \dots 27 . \quad (2.17)$$

Für den numerischen Wert von α_M werden in der Literatur in Abhängigkeit von der verwendeten Herleitung der Formel 2.16 unterschiedliche Werte angegeben [163]. Die Hoppingdistanz r und die Hoppingenergie E_M lassen sich mit T_M bequem ausdrücken als:

$$E_M = k_B T \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} ; \quad r = a \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} . \quad (2.18)$$

MOTTS Modell des Variable-Range-Hoppings wurde durch EFROS und SHKLOVSKII [46] um den Einfluss der Elektronenkorrelation auf die Zustandsdichte erweitert. Die resultierende Vielteilchen-Zustandsdichte $N_C(E)$ hängt in der Nähe der Fermienergie nicht von der Einteilchen-Zustandsdichte ab sondern nur von der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r und nimmt folgende Form an [45]:

$$N_C(E) = \frac{3}{\pi} \frac{(\epsilon_0 \epsilon_r)^3}{e^6} (E - E_F)^2 . \quad (2.19)$$

Bei $N_C(\Delta_C)$ geht die Vielteilchen-Zustandsdichte in die Einteilchen-Zustandsdichte $N(E_F)$ über, womit die Coulombblücke definiert ist als:

$$\Delta_C = \frac{e^3 N(E_F)^{1/2}}{(\epsilon_0 \epsilon_r)^{3/2}} . \quad (2.20)$$

Für Temperaturen bei denen $E_M(T) < \Delta_C$ gilt, muss der Einfluss der Coulombblücke auf den Transport berücksichtigt werden und es ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\sigma \propto T^{-1/2} \exp \left[- \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad \text{mit} \quad T_{ES} = \frac{2,8e^2}{k_B \epsilon_0 \epsilon_r a} ; \quad (2.21)$$

$$E_{ES} = k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} ; \quad r = a \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} . \quad (2.22)$$

2.1.3.4.2 Polaronhopping

In Festkörpern mit starker Elektron-Phonon-Kopplung deformieren die Ladungsträger das Kristallgitter in ihrer Umgebung. Wenn diese Wechselwirkung im Vergleich zur Bandbreite klein ist, kann das Elektron weiterhin am kohärenten Ladungstransport im Leitungsband teilnehmen, allerdings führt es die Gitterpolarisation mit sich und hat damit eine wesentlich höhere effektive Masse. Das Elektron und die Gitterpolarisation bilden ein Quasiteilchen, das „große Polaron“ [53]. Wenn die Elektron-Phonon Kopplung stark im Vergleich zur Leitungsbandbreite ist, werden die Ladungsträger in dem durch die Gitterdeformation gebildeten Potentialtopf gefangen und bilden sogenannte „kleine Polaronen“. Damit dies eintritt, muss für die Polaronbindungsenergie E_p gelten:

$$E_p > \frac{W}{2z^{1/2}} \quad \text{mit } z = 6 \quad , \quad (2.23)$$

wobei W die reine elektronische Leitungsbandbreite bei Annahme eines starren Ionen-gitters und z die Koordinationszahl ($z = 6$ für Perowskite) bezeichnen. Bei Temperaturen oberhalb der halben Debye-Temperatur Θ_D sind die kleinen Polaronen an einem Gitterplatz lokalisiert und unterliegen einem thermisch aktivierten Hoppingtransport zwischen benachbarten Gitterplätzen mit folgender Hoppingfrequenz [188]:

$$p(T) = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \cdot \begin{cases} 1 & \text{für } b > 1 \quad \text{mit } E_h = \frac{1}{2}E_p - J \\ \pi^{3/2}b & \text{für } b \ll 1 \quad \text{mit } E_h = \frac{1}{2}E_p \end{cases} ; \quad (2.24)$$

$$b = \frac{J^2}{\hbar\omega_0(E_h k_B T)^{1/2}} \quad . \quad (2.25)$$

ω_0 ist hierbei die maximale Frequenz der an dem Hüpfprozess beteiligten optischen Phononen. J ist das Überlappintegral zwischen den elektronischen Orbitalen an den beteiligten Gitterplätzen. Der Fall $b > 1$ stellt den adiabatischen Grenzfall dar. Das Überlappintegral ist hinreichend groß, dass das Elektron während eines phononischen Anregungsprozesses des Gitters mehrmals zwischen Ausgangs- und Endposition tunneln kann. Im Fall $b \ll 1$ ist das Überlappintegral und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen der Ausgangs- und Endposition sehr gering. Dieser Fall wird auch als nichtadiabatisches Polaronhopping bezeichnet. Aus den Gleichungen (2.11) und (2.24) ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit folgender Ausdruck:

$$\sigma(T) \propto \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \cdot \begin{cases} T^{-1} & \text{für adiabatisches Polaronhopping} \\ T^{-3/2} & \text{für nichtadiabatisches Polaronhopping} \end{cases} . \quad (2.26)$$

Im Fall der Manganate sind die kleinen Polaronen an den Mn-Ionen lokalisiert und J würde ungefähr dem t_0 aus Gleichung (2.6) entsprechen und zwischen 80 und 120 meV liegen. Die typischerweise beobachteten Hoppingenergien betragen 100 meV (siehe Abschnitt 2.1.3.4.3). Mit ω_0 zwischen 6 und $10 \cdot 10^{13}$ Hz ergibt sich bei 300 K ein b von 100 bis 180. Das heißt, der Polarontransport in den Manganaten findet adiabatisch statt.

Bei Temperaturen unterhalb der halben Debye-Temperatur unterliegen die kleinen Polaronen einem gewöhnlichen Bandtransport in einem polaronischen Leitungsband mit einer um den Faktor $\exp(-S)$ [80] reduzierten Bandbreite. Hierbei ist S eine mit der Temperatur steigende Funktion von der Größenordnung $E_p/\hbar\omega_0$. Im Fall der Manganate wurde von EDWARDS [44] das Argument angeführt, dass Gleichung (2.23) und eine für die metallische Phase hinreichend große polaronische Bandbreite nicht gleichzeitig erfüllbar sind. Durch Behandlung des HOLSTEIN-Modells [80] unter Berücksichtigung des Doppelaustausches kommt EDWARDS zu dem Schluss, dass die Aktivierungsenergie für das Polaronhopping in den Manganaten abweichend von Gleichung (2.24) durch $E_h = \frac{1}{4}E_p$ gegeben ist.

Bei Vorhandensein von Unordnung im System können der Ausgangs- und Endpunkt energetisch verschieden sein. Eine theoretische Abhandlung zum Polarontransport in ungeordneten Festkörpern wurde von SCHNAKENBERG [161] vorgenommen. Oberhalb von $\Theta_D/2$ behält die Gleichung (2.24) im adiabatischen Fall ihre Gültigkeit; im nichtadiabatischen Fall muss E_h durch $E_h + \frac{1}{2}E_d$ ersetzt werden, wobei E_d den energetischen Unterschied zwischen Ausgangs- und Endzustand darstellt. Somit kann die Temperaturabhängigkeit der Hoppingfrequenz wie folgt dargestellt werden: Für $\frac{\Theta_D}{4} < T < \frac{\Theta_D}{2}$ gilt:

$$p(T) \propto J^2 \exp \left[-\frac{4E_h}{\hbar\omega_0} \tanh \left(\frac{\hbar\omega_0}{4k_B T} \right) - \frac{E_d}{k_B T} \right] \quad (2.27)$$

und für $T < \frac{\Theta_D}{4}$:

$$p(T) \propto J^2 \exp \left(-\frac{E_d}{k_B T} \right) \quad , \quad (2.28)$$

das heißt, der Anteil der polaronischen Bindungsenergie am Hoppingvorgang wird mit sinkender Temperatur immer geringer und verschwindet ab $T = \Theta_D/4$. Das Überlappintegral kann als Funktion des Abstandes zwischen Ausgangs- und Endgitterplatz R wie folgt dargestellt werden:

$$J = J_0 \exp \left(-\frac{R}{a} \right) \quad . \quad (2.29)$$

Damit nimmt $p(T)$ für $T < \Theta_D/2$ eine ähnliche Gestalt an wie in Gleichung 2.12 und

analog zu den in Abschnitt 2.1.3.4.1 gemachten Überlegungen ergibt sich auch für die Polaronleitung in diesem Temperaturbereich das Variable-Range-Hopping.

2.1.3.4.3 Ladungstransport in der isolierenden Phase

In den vorangehenden zwei Abschnitten wurde ein Überblick über die Transportmodelle gegeben, die für den Ladungstransport in der isolierenden Phase der Manganate in Frage kommen. Nun sollen die in der Literatur berichteten experimentellen Befunde zu diesem Thema vorgestellt werden.

Der Ladungstransport in der paramagnetischen isolierenden Phase wurde von zahlreichen Autoren als adiabatisches Polaronhopping interpretiert. So wurden für $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filme auf verschiedenen Substraten Aktivierungsenergien E_H von 62 meV bis 117 meV [173, 88, 87, 34] berichtet, wobei qualitativ hochwertige Filme mit höher liegender Curie-Temperatur gewöhnlich niedrige Aktivierungsenergien aufweisen. WORLEDGE et al. [211] haben für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Filme mit x zwischen 0 und 1 den Widerstandsverlauf zwischen 300 K und 1200 K gemessen und als adiabatisches Polaronhopping interpretiert. Die Aktivierungsenergie bei $x = 0$ betrug 200 meV und sank mit steigendem x bis 17 meV bei $x = 1$. DE TERESA et al. [34] konnten durch Untersuchung von $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Filmen und $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ -Kristallen mit unterschiedlichem δ zeigen, dass die Aktivierungsenergie wesentlich vom Mn^{3+} -Gehalt abhängt, womit die wichtige Rolle der Jahn-Teller-Mode für die Polaronbildung gezeigt wurde. Der Arbeit von DE TERESA et al. kann folgende empirische Gleichung entnommen werden:

$$E_h = c(\text{Mn}^{3+}) \cdot 627 \text{ meV} - 377 \text{ meV} \quad . \quad (2.30)$$

Weitere Hinweise auf eine polaronische Leitung wurden durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten [87] erbracht. Die aufgezählten Studien verbindet die Gemeinsamkeit, dass in ihnen die Leitfähigkeit bei recht hohen Temperaturen zwischen $T_{IMT} \approx 250 \text{ K}$ und 1200 K erfolgte.

Bei tieferen Temperaturen (zwischen 300 K und T_{IMT} bis zu 150 K) an verschiedenen lochdotierten Manganen mit $x = 0,3$ durchgeführte Studien gelangen hingegen zu dem Ergebnis, dass MOTTSCHES Variable-Range-Hopping gemäß Gleichung (2.16) mit T_M zwischen 4 und $50 \cdot 10^7 \text{ K}$ vorliegt [86, 193, 36, 35, 198]. Von den meisten Autoren, die ein Variable-Range-Hopping beschrieben haben, wird Bezug auf die Arbeit von COEY et al. [31] genommen und der Transport als ein Variable-Range-Hopping von magnetischen Polaronen interpretiert.

Trotz der recht großen Coulomb-lücke, die von BISWAS et al. [21] mit 0,4 eV angegeben wurde, und der expliziten Einbeziehung dieser in den theoretischen Modellen für den Ladungstransport in den Manganaten durch VARMA [192] und SHENG et al. [167], gibt es nur wenige experimentelle Arbeiten [108, 149], in denen die Messergebnisse im Rahmen des EFROS-SHKLOVSKII Variable-Range-Hopping gemäß Gleichung (2.21) ausgewertet werden. Wobei VIRET et al. [193] und WAGNER et al. [198] in ihren Arbeit erwähnen, dass auch das EFROS-SHKLOVSKII-Variable-Range-Hopping zu einer akzeptablen Beschreibung ihrer Messdaten führen würde, allerdings die genaue Zuordnung zu einem der beiden Modelle aufgrund der geringen Größe des untersuchten Temperaturbereichs nicht möglich sei.

Um den Hopping-Transport in einem besonders großen Temperaturbereich zu untersuchen, haben LAIHO et al. [108] Widerstandsmessungen an $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ durchgeführt. Durch Substitution eines kleinen Anteils der Mangan-Ionen durch einen entsprechenden Anteil Eisen-Ionen wird der Doppelaustausch geschwächt und der Isolator-Metall-Übergang zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Die Auswertung der Messdaten nahmen die Autoren der besagten Studie im Rahmen eines um den Einfluss der polaronischen Pseudobandlücke [21, 44] erweiterten EFROS-SHKLOVSKII-Variable-Range-Hopping-Modells vor. Die Temperaturabhängigkeit des Faktors vor der Exponentialfunktion wurde von den Autoren im Grenzfall großer T_{ES} berechnet. Insgesamt wurde folgende, etwas von Gleichung (2.21) abweichende Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit angegeben:

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{-9/5} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right] \quad ; \quad (2.31)$$

$$T_0 = \left[\frac{\Delta_{pg}}{2k_B T^{1/2}} + \left(\frac{\Delta_{pg}^2}{4k_B^2 T} + T_{ES} \right)^{1/2} \right]^2 \quad . \quad (2.32)$$

Aus der Auswertung der momentan vorhandenen Literatur zum Ladungstransport in den Manganaten kann entnommen werden, dass der Ladungstransport in der isolierenden Phase im wesentlichen durch die Lokalisierung der Ladungsträger durch Unordnung und durch Wechselwirkung mit dem Ionengitter bestimmt wird. Die experimentellen Literaturdaten deuten auf einen Transport durch adiabatisches Polaronhopping bei Temperaturen oberhalb von ca. 300 K und auf einen Transport durch Variable-Range-Hopping bei Temperaturen unterhalb von 300 K. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit dem Modell des Polaronhoppings in ungeordneten Festkörpern aus Abschnitt 2.1.3.4.2. Oberhalb der halben Debye-Temperatur findet der Transport durch thermisch aktivierte Diffusion von kleinen Polaronen und unterhalb der halben Debye-Temperatur dominiert die durch Unordnung induzierte Lokalisierung und der Transport erfolgt durch Variable-

Range-Hopping.

2.1.3.4.4 Ladungstransport in der metallischen Phase

Eine metallische und damit mit sinkender Temperatur zunehmende Leitfähigkeit tritt nur in der ferromagnetischen Phase bei Dotierkonzentrationen x zwischen 0,2 und 0,45 auf. In diesem Bereich sind die t_{2g} -Spins der benachbarten Mn-Ionen weitestgehend parallel ausgerichtet und die e_g -Elektronen können vermittels des Doppelaustauschs delokalisieren, so dass ab ca. der halben Curie-Temperatur kohärenter Bandtransport eintritt. Es wird gewöhnlich eine quadratische Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands zwischen ca. 50 K und der halben Curie-Temperatur beobachtet:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha(H)T^2 \quad . \quad (2.33)$$

Diese Temperaturabhängigkeit wird mit der Streuung von Elektronen durch Magnonen erklärt. $\alpha(H)$ ist hierbei eine empirische Proportionalitätskonstante, welche die Magnetfeldabhängigkeit der Elektron-Magnon-Wechselwirkung enthält und damit den Magnetwiderstand in der metallischen Phase beschreibt. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K reicht die verfügbare Magnon-Energie nicht mehr für einen Spin-Umklappprozess aus und der spezifische Widerstand sättigt zu ρ_0 . Der Reswiderstand ρ_0 hängt im wesentlichen von der Qualität des Kristalls aber auch zu einem geringen Anteil von dem externen Magnetfeld ab [148]. Für epitaktische und polykristalline $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Filme sind Werte von ρ_0 zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-3} \Omega m$ gemessen worden [69], wobei die epitaktischen Filme den geringeren Restwiderstand aufweisen. In einigen Arbeiten wurde auch eine Temperaturabhängigkeit der Form $\rho \propto T^{2,5}$ beobachtet [36], was qualitativ durch eine kombinierte Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und Elektron-Magnon-Streuung erklärt wird.

2.1.3.5 Magnetwiderstand

Die starke Kopplung der Spin- und Ladungsfreiheitsgrade in den Manganaten äußern sich in in einem ausgeprägten Magnetwiderstand. Da der Magnetwiderstand die wesentliche funktionelle Eigenschaft der Mangante darstellt, soll er im Folgenden kurz erläutert werden.

Der Magnetwiderstand bei angelegtem Magnetfeld B sei wie folgt definiert:

$$MR(B) = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \quad (2.34)$$

In Manganaten wird gewöhnlich ein negativer Magnetwiderstand beobachtet, das heißt, der Probenwiderstand mit angelegtem Magnetfeld $R(B)$ ist kleiner als der ohne Magnetfeld $R(0)$. In der gewählten Definition (2.34) kann MR nicht kleiner als -1 werden. Eine alternative und in Arbeiten zum kolossalen Magnetwiderstand beliebte Definition benutzt eine Normierung auf $R(B)$ statt $R(0)$, womit beliebig große negative Werte für den Betrag des Magnetwiderstands möglich sind.

Ein qualitatives Modell zur Beschreibung der Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands in Feldern bis zu 50 T wurde von WAGNER et al. [198] gegeben und soll im Folgenden kurz umrissen werden. Für die Hopping-Wahrscheinlichkeit eines Elektrons von der Stelle i zur Stelle j und den damit einher gehenden Widerstand gilt:

$$R \propto \exp\left(\frac{W_{ij}(B)}{k_B T}\right) \quad , \quad (2.35)$$

wobei die energetische Barriere W_{ij} als Summe aus einem vom Magnetfeld abhängigen und einem unabhängigen Teil dargestellt werden kann, und der magnetfeldabhängige Teil im wesentlichen von der Magnetisierung an der Start- und Endposition abhängt:

$$W_{ij}(B) = W_{ij}(0) - \Delta W_{ij}(B) = W_{ij}(0) - \alpha \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j \quad . \quad (2.36)$$

Damit lässt sich der Magnetwiderstand gemäß Gleichung (2.34) wie folgt darstellen:

$$MR(B) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta W_{ij}(B)}{k_B T}\right) \approx \frac{\Delta W_{ij}(B)}{k_B T} \quad \text{für } \Delta W_{ij}(B) \ll k_B T \quad . \quad (2.37)$$

Für die weitere Auswertung kann die Magnetisierung als die Summe aus der Magnetisierung des WEISS-Bezirks \vec{M}_W und einer lokalen Korrektur der Magnetisierung $\delta \vec{M}_{i,j}$ angenommen werden, womit sich ΔW_{ij} wie folgt darstellen lässt:

$$\Delta W_{ij}(B) \propto (\vec{M}_W + \delta \vec{M}_i) \cdot (\vec{M}_W + \delta \vec{M}_j) = M_W^2 + \vec{M}_W \cdot (\delta \vec{M}_i + \delta \vec{M}_j) + \delta \vec{M}_i \cdot \delta \vec{M}_j \quad (2.38)$$

Die lokalen Beiträge zur Magnetisierung lassen sich durch die BRILLOUIN-Funktion \mathcal{B} beschreiben:

$$\mathcal{B}\left(\frac{g\mu_B JB}{k_B T}\right) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot \frac{g\mu_B JB}{k_B T}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} \cdot \frac{g\mu_B JB}{k_B T}\right) \quad , \quad (2.39)$$

$$\delta M_i \propto \mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T) \quad . \quad (2.40)$$

Hierbei bezeichnet g den gyromagnetischen Faktor ($g = 2$ für Elektronen), μ_B das Bohrsche Magneton, B das Magnetfeld. J bezeichnet den Gesamtdrehimpuls des magnetischen Moments an der Start- und Endposition. Wenn die magnetischen Momente der einzelnen Mangan-Ionen keine lokalen Korrelationen aufweisen würden, so würde für Mn^{3+} -Ionen $J(\text{Mn}^{3+}) = 2$ gelten und für Mn^{4+} -Ionen entsprechend $J(\text{Mn}^{4+}) = 3/2$. Experimentell wurden in der paramagnetischen Phase aber Werte von $J = 10$ bis $J = 70$ beobachtet [88, 198]. Das bedeutet, dass benachbarte Mangan-Ionen magnetisch gekoppelt sind und es eine lokale magnetische Ordnung gibt. Die Anzahl der magnetisch gekoppelten Mn-Ionen lässt sich als $J/J(\text{Mn}^{3+})$ abschätzen. Mit der Gitterkonstante $c \approx 0,39$ nm lässt sich das Volumen V und der Radius r eines solchen magnetischen Clusters berechnen als:

$$V = \frac{J}{J(\text{Mn}^{3+})} \cdot c^3 \quad , \quad r = \left(\frac{3}{4\pi} V \right)^{1/3} . \quad (2.41)$$

Ein Cluster mit einem Gesamtdrehimpuls von z.B. $J = 70$ würde ca. 35 magnetisch korrelierten Mn-Ionen entsprechen und einen Radius von 0,8 nm haben. Im paramagnetischen Zustand wurden magnetische Cluster dieser Größe auch mittels Neutronenbeugung beobachtet [35]. Diese Cluster wurden u.a. als magnetische Polaronen interpretiert [31].

Im paramagnetischen Zustand gilt $\vec{M}_W = 0$ und der Magnetwiderstand ist proportional zu \mathcal{B}^2 . Unterhalb der CURIE-Temperatur ist $\vec{M}_W \neq 0$ und da $\vec{M}_W \gg \vec{M}_i$ gilt, kann der Term $\vec{\delta M}_i \cdot \vec{\delta M}_j$ in Gleichung (2.38) vernachlässigt werden, womit der Magnetwiderstand proportional zu \mathcal{B} ist. Für die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands gilt somit:

$$MR(B) \propto \begin{cases} \mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T) & \text{für } T > T_C \\ \mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T) & \text{für } T < T_C \end{cases} \quad (2.42)$$

J nimmt hierbei ein Maximum bei T_C an und fällt mit sinkender Temperatur stark ab, da mit zunehmender Ordnung in der ferromagnetischen Phase die lokale Korrektur der Magnetisierung $\delta M_{i,j}$ gegen Null geht.

Für kleine Magnetfelder und hohe Temperaturen gilt

$$g\mu_B JB \ll k_B T \quad \text{und} \quad \mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T) \propto B$$

und somit im paramagnetischen Zustand eine quadratische und im ferromagnetischen Zustand eine lineare Abhängigkeit des Magnetwiderstands vom Magnetfeld.

2.1.3.6 Photoleitfähigkeit

Die Untersuchung der Auswirkungen von photonischer Anregung auf die Eigenschaften von Manganatverbindungen ist ein relativ neues Forschungsgebiet. Das Interesse an derartigen Untersuchungen erwuchs ursprünglich aus der Entdeckung von ungewöhnlichem Verhalten eines $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kristalls unter Beleuchtung mit Röntgenstrahlung. In der ladungsgeordneten, isolierenden Tieftemperaturphase zeigte der Kristall nach einer derartigen Anregung metallische Transportcharakteristiken sowie persistente Photoleitfähigkeit [101]. Kurz darauf wurde gezeigt, dass auch Beleuchtung mit niedrigeren Photonenergien (0,6 eV bis 3,5 eV) einen Isolator-Metall-Übergang in dieser Verbindung induziert, was als ein Kollaps der Ladungsordnung durch photogenerierte Ladungsträger gedeutet wurde [125].

Für die weitere Diskussion sei der Photowiderstand PR als Maß für den Effekt der Beleuchtung auf den Probenwiderstand wie folgt definiert:

$$PR = \frac{R_{\text{abgedunkelt}} - R_{\text{beleuchtet}}}{R_{\text{beleuchtet}}} \quad (2.43)$$

Entsprechend würde eine Erhöhung des Widerstands unter Beleuchtung als negativer und eine Verringerung des Widerstands unter Beleuchtung als positiver Photowiderstand bezeichnet.

Die Untersuchungen von photoinduzierten Transporteigenschaften und Phasenübergängen wurden auf eine Vielzahl weiterer Manganatverbindungen ausgeweitet, wobei sowohl Kristalle als auch Dünnschichten unter diversen Beleuchtungsbedingungen untersucht wurden. Die dokumentierten Phänomene sind äußerst vielfältig und eine in sich geschlossene und allgemein akzeptierte Theorie der zu Grunde liegenden mikroskopischen Mechanismen liegt noch nicht vor. Die beobachteten Effekte lassen sich grob in folgende vier Gruppen einteilen:

1. Photonische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband:

Elektronen werden optisch aus dem t_{2g} -Band in das e_g -Band angeregt. Hierzu sind Photonenenergien größer als die Bandlücke der Manganate von ca. 1 eV erforderlich. In lochdotierten Manganaten entspricht dies einer effektiven Verringerung der Löcher im e_g -Band und führt damit zu einem negativen Photowiderstand. Für elektronendotierte Manganate hätte dies allerdings einen positiven Photowiderstand zur Folge. Bei Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen können die photogenerierten Elektronen von diesen eingefangen werden, womit auch für lochdotierte Manganate

ein positiver Photowiderstand resultieren würde. Da die photogenerierten Ladungsträger in letzterem Fall an der Rekombination gehindert sind, ist der resultierende Photowiderstand persistent und relaxiert nach Abschaltung der Beleuchtung sehr langsam oder nur durch Ausheizen, welches ein Freilassen der von den Sauerstoffvakanz eingefangenen Elektronen bewirkt. Solches Verhalten wurde in folgenden Arbeiten beobachtet: [28, 61, 171].

2. Photoinduzierte Demagnetisierung:

Die Beleuchtung mit Photonenenergien größer als die Hund'sche Aufspaltungsenergie kann die Anregung von Elektronen aus dem $e_{g\uparrow}$ -Band in das $e_{g\downarrow}$ -Band bewirken und die ferromagnetische Korrelation zwischen benachbarten Mn-Ionen stören. Da der Ladungstransport vermittels des Doppelaustauschs von der magnetischen Ordnung abhängt, würde diese photoinduzierte Demagnetisierung zu einer Erhöhung des Widerstands führen. Dieser Effekt wurde bei tiefen Temperaturen in der metallischen ferromagnetischen Phase in folgenden Arbeiten beobachtet: [58, 90, 115].

3. Störung von Ladungs- und Orbitalordnung in isolierenden ladungsgeordneten Manganaten durch Photoelektronen:

In Verbindungen, wie z.B. den Praseodymmanganaten, in denen die Ladungsordnung einen metastabilen und für Phasenseparation anfälligen Zustand darstellt, bilden sich metallische Cluster aus und können bei hinreichend starker photonischer Anregung perkolieren und einen leitfähigen Pfad ausbilden. Dies geht mit teilweise persistentem und sehr großem positiven Photowiderstand einher [30, 101, 99, 114, 125, 139, 151, 180, 206].

4. Injektion von photogenerierten Ladungsträgern aus dem Substrat:

Dieser Mechanismus tritt naturgemäß nur in Dünnschichten auf, spielt aber dort eine entscheidende und potentiell technologisch interessante Rolle. In einer der ersten Arbeiten in dieser Richtung haben KATSU et al. [97, 98] in auf SrTiO_3 -Substraten gewachsenen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filmen einen negativen Photowiderstand bei Beleuchtung mit einer breitbandigen Weißlichtquelle beobachtet. Diese Beobachtung wurde als Injektion von optisch generierten Elektronen aus dem Substrat in den lochdotierten Manganatfilm und deren Rekombination mit den Löchern des Films interpretiert. BEYREUTHER et al. [18] haben positiven Photowiderstand und einen photoinduzierten Isolator-Metall-Übergang in auf SrTiO_3 gewachsenem elektronendotierten $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ beobachtet und ebenfalls als Injektion von photogenerierten Ladungsträgern aus dem Substrat interpretiert. Durch Auswertung der Wellenlängenabhängigkeit des Photowiderstands und der Oberflächenphotospannung der Proben [17] konnte desweiteren gezeigt werden, dass die Photoelektronen durch In-

terbandübergänge oder durch Anregung aus Oberflächzuständen des Substrats generiert werden, was den Photowiderstand bei Beleuchtung mit Photonenenergien unterhalb der SrTiO_3 -Bandlücke erklärt. Ähnliches Verhalten wurde auch in stark reduzierten $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Filmen auf SrTiO_3 beobachtet [19].

2.1.3.7 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$

Da die photoinduzierten Transporteigenschaften von Dünnschichten aus $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ (LCeMO) im Fokus dieser Arbeit standen, soll an dieser Stelle der Stand der Forschung zu diesem Material zusammengefasst werden. Das Interesse an LCeMO erwuchs einerseits aus dem Bedürfnis neben den lochdotierten auch elektronendotierte Manganatverbindungen zur Herstellung von p-n-Übergängen und komplizierteren Bauteilen für die Spintronik zur Verfügung zu haben. Andererseits gab es natürlich ein grundlegendes Interesse, die für die lochdotierten Manganate entwickelten theoretischen Konzepte auch an elektronendotierten Verbindungen zu überprüfen. Wie in Kapitel 2.1.3.2 dargestellt, ist die Herstellung von einphasigem $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ aufgrund der ungünstigen Größenverhältnisse der Ionenradien sehr schwierig und bis heute Gegenstand kontroverser Diskussion.

MANDAL et al. [113] haben als erste $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kristalle mittels Festkörpersynthese hergestellt und die Einphasigkeit mit Röntgenbeugung (XRD) festgestellt. Die Autoren konnten in diesen Kristallen für lochdotierte Manganate typische Transporteigenschaften und einen Isolator-Metall-Übergang bei 250 K messen. Dies wurde als Doppelaustausch zwischen Mn^{3+} und Mn^{2+} erklärt und als Indiz für die gelungene Herstellung eines elektronendotierten Manganats angesehen. Diesen Resultaten wurde von GANGULY et al. [57] und MITRA et al. [122, 124] widersprochen, da diese einen Fehler in der Auswertung der XRD Ergebnisse von MANDAL et al. entdeckt hatten und auch in selbsthergestellten $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen stets 20 mol% an CeO_2 -Fremdphase mittels XRD nachweisen konnten. Die chemische Segregation führt naturgemäß zur Bildung von Kationenvakanzen und damit zu einem Sauerstoffüberschuss, was eine Lochdotierung bewirkt. Somit sind die in $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen beobachteten Transporteigenschaften mit der bekannten Lochleitung zu erklären.

Momentan herrscht Konsens darüber, dass es nicht möglich ist, einphasige $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristalle herzustellen. Anders verhält es sich bei mit gepulster Laserdeposition (PLD) hergestellten Dünnschichten. Hier ist die Situation weniger klar, da sowohl einphasiges als auch mehrphasiges Wachstum und sowohl Elektronenleitung als auch Lochleitung in solchen Schichten beobachtet wurde. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der wichtigsten Arbeiten kurz vorgestellt werden. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in

Tabelle 2.1 zusammengestellt.

MITRA et al. [122, 124] konnten epitaktische $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnfilme auf LaAlO_3 und SrTiO_3 wachsen, die keine CeO_2 -Fremdphase im XRD aufwiesen. Die Manganvalenz in diesen Filmen wurde mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) als eine Mischung aus 80% Mn^{3+} und 20% Mn^{2+} gemessen [121] und es wurden funktionierende p-n-Dioden aus $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ auf einem niobdotierten SrTiO_3 Substrat [121, 72] hergestellt.

RAYCHAUDHURI et al. [144, 143] haben ebenfalls hochwertige und im XRD einphasige $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ -Filme auf LaAlO_3 hergestellt und den Elektronen-Charakter der Ladungsträger mittels Hall-Effekt nachgewiesen. Desweiteren wurde die Tatsache, dass der Isolator-Metall-Übergang mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck während der Deposition zu höheren Temperaturen verschoben wird, als weiteres Indiz für die Elektronendotierung angeführt. Aus ihren Transport- und Magnetisierungsmessungen für verschiedene Cer-Dotierungen konnten RAYCHAUDHURI et al. das in Abbildung 2.8 dargestellte Phasendiagramm für $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ aufstellen. Dieses stimmt qualitativ mit dem Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ überein und deckt sich mit den theoretischen Vorhersagen von ZHANG et al. [221] und SCHLOTTMANN [158].

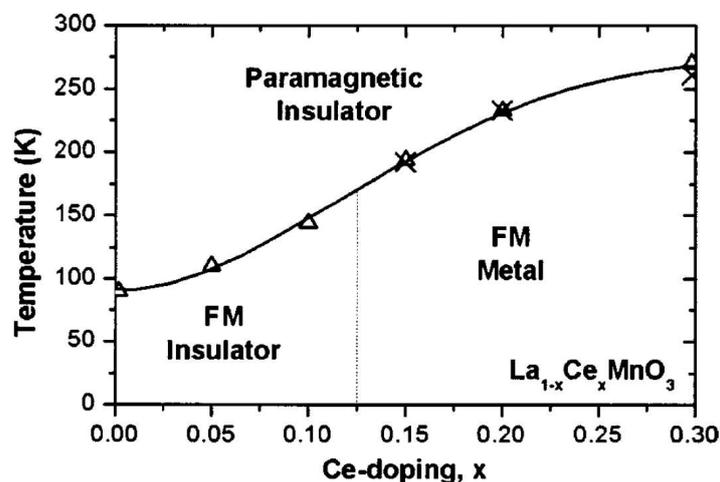


Abbildung 2.8: Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ reproduziert aus [143].

Andere Autoren haben in auf SrTiO_3 gewachsenen $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filmen chemische Phasenseparation und damit einhergehendes lochdotiertes Verhalten festgestellt. So haben YANAGIDA et al. [216, 217, 218, 219] bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken und Substrattemperaturen hergestellte Filme untersucht und konnten selbst in Filmen, die

im XRD einphasig erscheinen, mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nanoskopische CeO_2 -Cluster nachweisen. Durch Messungen des Hall-Effekts und des Seebeck-Koeffizienten konnte der Loch-Charakter der Ladungsträger gezeigt werden.

WERNER et al. [205] haben in ihren $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filmen ebenfalls nanoskopische CeO_2 -Cluster mittels TEM nachweisen können, wobei die Menge und Größe der CeO_2 -Cluster mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ während der Deposition zunahm. So war in Filmen, die bei $p(\text{O}_2)=0,03$ mbar gewachsen wurden, die Fremdphase bereits im XRD sichtbar, wohingegen bei $p(\text{O}_2)=0,08$ bis $0,25$ mbar gewachsene Filme im XRD einphasig erschienen, und die Fremdphase erst bei genauerer Betrachtung mit dem TEM sichtbar wurde. Die Messung der Mn-Valenz mittels XAS ergab einen $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -Zustand an der Filmoberfläche und einen $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Zustand im Inneren des Films. Entsprechend ergab die Messung des Hall-Effekts einen Loch-Charakter der Ladungsträger.

WANG et al. [200, 199] haben den Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie auf die Mangan-Valenz und die Transporteigenschaften von $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filmen untersucht. Hierzu wurden die Filme nach der Präparation im Vakuum bei 423 K bis 873 K ausgeheizt, um den überschüssigen Sauerstoff zu entfernen. Vor dem Ausheizen zeigten die Filme einen Isolator-Metall-Übergang bei 285 K. Mit zunehmender Ausheiztemperatur verschob sich der nach dem Ausheizen gemessene Isolator-Metall-Übergang zu tieferen Temperaturen. Bei Temperaturen ab 673 K ausgeheizte Filme zeigten keinen Isolator-Metall-Übergang mehr. Messung des Hall-Effekts vor dem Ausheizen ergab Lochleitung im gesamten Temperaturbereich. Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen (XPS) an den Filmen zeigten eine Manganvalenz von $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ vor dem Ausheizen und $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ nach dem Ausheizen bei 673 K, womit der Doppelaustausch zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} und damit Lochleitung als der für den Isolator-Metall-Übergang verantwortliche Transportmechanismus festgestellt wurde.

BEYREUTHER et al. [16, 18] nahmen ebenfalls XPS- und Transport-Messungen an ungeheizten und im Vakuum bei 973 K geheizten $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filmen vor. Auch hier zeigten die ungeheizten Filme eine $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Valenz und einen Isolator-Metall-Übergang, wohingegen die ausgeheizten Filme eine $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -Valenz und keinen Isolator-Metall-Übergang mehr aufwiesen. Unerwarteterweise wurde festgestellt, dass in den geheizten und damit elektronendotierten Filmen ein Isolator-Metall-Übergang durch Beleuchtung herbeigeführt werden konnte. Die Erklärung dieses Phänomens war zunächst eher spekulativ und sollte Gegenstand umfangreicher Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden

Studie	Substrat	T_S (°C)	$p(O_2)$ (mbar)	XRD	TEM	Mn-Valenz	Hall-Effekt
MITRA et al. [122]	LaAlO ₃	750	0,53	einphasig			
MITRA et al. [121]	SrTiO ₃	800	0,53	einphasig		XAS: Mn ^{3+/2+}	
RAYCHAUDHURI et al. [144]	LaAlO ₃	750	0,13 - 0,53	einphasig			
RAYCHAUDHURI et al. [143]	LaAlO ₃	800	0,13	einphasig		XAS: Mn ^{3+/2+}	n
HAN et al. [72, 73]	LaAlO ₃	750	0,53	einphasig		XAS: Mn ^{3+/2+}	
YANAGIDA et al. [217, 218, 219]	LSAT ¹ , SrTiO ₃	700	0,01	einphasig	Fremdphase		p
WERNER et al. [205]	SrTiO ₃	720	0,03 0,08-0,25	Fremdphase einphasig	Fremdphase Fremdphase	XAS: Oberfläche: Mn ^{3+/2+} Bulk: Mn ^{3+/4+}	p
WANG et al. [200, 199]	LaAlO ₃ SrTiO ₃	700	1	einphasig	Fremdphase	XPS: Mn ^{3+/4+}	p
BEYREUTHER et al. [16]	SrTiO ₃	750	0,53	einphasig		XPS: Mn ^{3+/4+}	

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Ergebnisse der wichtigsten, sich mit epitaktischen La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃-Filmen befassenden Studien.

Dissertation werden.

2.2 Motivation

Wie in Abschnitt 2.1.3.7 dargestellt, wurde die Möglichkeit, elektronendotierte LCeMO-Filme herzustellen, kontrovers diskutiert. Aufgrund der ungünstigen Verhältnisse der Ionenradien neigen die Filme zu chemischer Phasensegregation und damit einhergehendem Sauerstoffüberschuss, welcher das nominell elektronendotierte Material in einen lochdotierten Zustand überführt. Es wurde bereits gezeigt, dass Ausheizen der La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃-Filme in reduzierender Atmosphäre geeignet ist, um den überschüssigen Sauerstoff zu entfernen und einen elektronendotierten Zustand herbei zu führen [16]. Allerdings geht der Isolator-Metall-Übergang in derart präparierten Proben verloren und diese sind im gesamten Temperaturbereich isolierend, was von Nachteil für Anwendungen in der Spintronik ist, da gerade die metallische Phase der Manganate einen hohen Grad an Spinpolarisation der Leitungselektronen aufweist. Es konnte aber gezeigt werden, dass der Isolator-Metall-Übergang durch Beleuchtung der reduzierten Proben wieder herbeigeführt werden kann [18]. Die Natur dieses photoinduzierten Isolator-Metall-Übergangs konnte noch nicht endgültig geklärt werden. Ausgehend von der spektralen Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit wurde allerdings vermutet, dass Injektion von photogenerierten Ladungsträgern aus

¹(LaAlO₃)_{0,3}(Sr₂AlTaO₆)_{0,7}

dem SrTiO₃-Substrat in die reduzierten La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃-Filme eine wichtige Rolle spielen müsste [17].

Ziel der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen war nun, ein vollständigeres mikroskopisches Bild des Ladungstransportes in reduzierten La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃-Filmen und des photoinduzierten Isolator-Metall-Überganges zu gewinnen.

Nachdem alle früheren Untersuchungen an nur einem 10 nm dicken Film durchgeführt wurden, wurden nun insbesondere Proben mit einem unterschiedlichen Grad der chemischen Phasenseparation untersucht um den Einfluss der nominellen Cer-Dotierung von dem Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie abgrenzen zu können.

Nach den einzelnen Ausheizschritten zur Sauerstoffreduktion wurde zunächst die Manganvalenz in den einzelnen Proben mittels XPS gemessen und auch der Einfluss von Beleuchtung auf die Manganvalenz durch XPS unter simultaner Beleuchtung untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 2.4 vorgestellt.

Als nächster Schritt der Untersuchungen wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstands und die Photoleitfähigkeit der mittels XPS charakterisierten Proben in einem Flüssigstickstoff-Kryostaten gemessen und auf Konsistenz mit den XPS Messungen geprüft. Diese Messungen werden in Abschnitt 2.5.2 vorgestellt.

Um ein abschließendes Urteil über die Natur des photoinduzierten Isolator-Metall-Übergangs zu treffen, wurde versucht durch Messung des Magnetwiderstands, Informationen über die magnetischen Eigenschaften der photoinduzierten metallischen Phase zu gewinnen. Diese Messungen werden in Abschnitt 2.5.3 diskutiert.

Probe	Filmdicke in nm	$p(O_2)$ in mbar	XRD
A	10	0,53	einphasig
B	30	0,25	einphasig
C	100	0,25	einphasig
D	100	0,03	CeO ₂ -Segregation

Tabelle 2.2: Verwendete auf SrTiO₃-(100)-Substrate gewachsene La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃-Dünnfilme. $p(O_2)$ gibt den Sauerstoffpartialdruck während der Filmdeposition an.

2.3 Verwendete Proben

Die untersuchten Proben und ihre Parameter sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Es handelt sich hierbei um La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃-Dünnfilme, welche mittels gepulster Laserdeposition auf SrTiO₃-(100)-Einkristalle aufgebracht wurden. Als Parameter wurden die Filmdicke und der Partialdruck des Sauerstoffs während der Deposition variiert. Probe A wurde von Christian Thiele im IFW Dresden hergestellt und wurde bereits in vorherigen Arbeiten [16, 17, 18, 184] gründlich untersucht (und wird hier aus Vollständigkeitsgründen aufgeführt). Bei Untersuchung mit Röntgenbeugung (XRD) erscheint Probe A einphasig [16, 182]. Die Proben B, C und D wurden dem Autor von Robert Werner von der Universität Tübingen zur Verfügung gestellt. Herstellung und Strukturanalyse betreffende Details können der Arbeit von WERNER et al. [205] entnommen werden. Die Proben B und C wurden bei gleichem Sauerstoffpartialdruck gewachsen und unterscheiden sich nur in der Filmdicke. Zwar erscheinen diese Proben im XRD einphasig, genauere Analyse mit Transmissionselektronenmikroskopie an gleichartig präparierten Proben ergab jedoch eine nanoskopische CeO₂-Segregation[205]. Probe D wurde bei sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck gewachsen, wodurch diese eine stark ausgeprägte und bereits im XRD erkennbare CeO₂-Segregation aufweist.

Um den Effekt des Ausheizens in sauerstoffarmer Atmosphäre auf die Manganvalenz und die Transporteigenschaften zu messen, wurden die Proben in drei Zuständen untersucht:

1. **Ungeheizt:**

keine thermische Behandlung nach der Deposition;

2. **Leicht reduziert:**

1 Stunde geheizt bei 480°C unter 10⁻⁶ mbar O₂;

3. Stark reduziert:

2 Stunden geheizt bei 700°C unter 10^{-8} mbar O_2 .

Für Referenzmessungen des Photo- und Magnetowiderstandes wurde auch ein blanker $SrTiO_3$ -(100)-Kristall³ analog den stark reduzierten Proben für zwei Stunden im UHV bei 700°C geheizt.

³Crystec GmbH Berlin

2.4 Analyse der Manganvalenz mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine sehr leistungsfähige und zerstörungsfreie Methode zur Analyse der elektronischen Struktur von Festkörpern. Sie ermöglicht es, nicht nur die chemische Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen, sondern liefert auch weitere Details über die Bindungsverhältnisse und elektrochemischen Wertigkeiten der einzelnen Elemente. Aus den Arbeiten von BEYREUTHER et al. [15, 16] ist bekannt, dass die XPS geeignet ist, den Einfluss von reduzierenden Ausheizprozeduren auf die Manganvalenz in gemischt-valenten Manganaten zu untersuchen. Da in oben genannten Arbeiten ein starker Einfluss von Beleuchtung, insbesondere mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke des STO-Substrats, auf die Leitfähigkeit der LCeMO-Filme beobachtet wurde [18], soll hier nun mittels XPS in Erweiterung der genannten Arbeiten der Einfluss von Beleuchtung auf die Manganvalenz in LCeMO untersucht werden.

2.4.1 Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Im Folgenden sollen nur die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der XPS dargestellt werden. Für eine detaillierte und vollständigere Darstellung sei auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [23, 83].

Die Analyse eines Festkörpers mittels XPS beruht im wesentlichen auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, das heißt, die im Festkörper gebundenen Elektronen werden durch Röntgenquanten hinreichender Energie aus ihren Zuständen in unbesetzte Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Die kinetische Energie der so angeregten Elektronen hängt gemäß Gleichung (2.44) von der Röntgenwellenlänge ν und damit der Photonenenergie $h\nu$, der Bindungsenergie ihres Ursprungszustands bezogen auf das Fermi-niveau E_B und der Austrittsarbeit W_P des Festkörpers ab:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - W_P \quad . \quad (2.44)$$

Photoelektronen mit $E_{kin} > 0$ können die Probe nach dem Durchlaufen einer Kette von elastischen und inelastischen Streuprozessen verlassen. Bedingt durch die Wechselwirkung der Photoelektronen mit dem Probenmaterial beträgt die Austrittstiefe dieser nur wenige Nanometer, womit nur die Elektronen aus den obersten Atomlagen die Probe verlassen können. Diese Eigenschaft macht die XPS zu einer oberflächensensitiven Methode.

Die aus der Probe emittierten Elektronen werden mittels einer Anordnung elektronen-

optischer Elemente gesammelt und auf den Eintrittspalt eines energiedispersiven Analysators abgebildet. Nach Durchlaufen des Analysators werden die Elektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie aufgetrennt und detektiert. Die somit erhaltene Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen kann als eine Überlagerung der kinetischen Energien der elastisch und der inelastisch gestreuten Elektronen betrachtet werden. Das Energiespektrum der elastisch gestreuten Elektronen besteht entsprechend Gleichung (2.44) aus einer Faltung des Röntgenspektrums mit der Verteilung der besetzten elektronischen Zustände in der Probe und enthält somit die gewünschte Information. Die kinetische Energie der inelastisch gestreuten Elektronen enthält, geschuldet der stochastischen Natur der Streuprozesse, nur noch wenig Information über die Bindungsenergien der Ursprungszustände der Elektronen in der Probe.

Da der „Hintergrund“ der inelastisch gestreuten Elektronen bei der quantitativen Auswertung des Spektrums störend wirkt, muss er berechnet und vom gemessenen Spektrum subtrahiert werden. Zu diesem Zwecke wurden zahlreiche Algorithmen entwickelt. In dieser Arbeit wurden der TOUGAARD-Algorithmus [186] und der SHIRLEY-Algorithmus [168] verwendet.

Unter der vereinfachenden Annahme einer monochromatischen Röntgenquelle kann das vom Hintergrund bereinigte Spektrum der kinetischen Energie direkt mittels Gleichung (2.44) in ein Bindungsenergiespektrum umgerechnet werden, welches einer Abbildung der elektronischen Zustandsdichte der Probe entspricht. Der niederenergetische Teil des Spektrums stellt eine Abbildung der Zustandsdichte des Valenzbands dar, welches aus den ganz oder teilweise delokalisierten Valenzorbitalen der atomaren Bestandteile der Probe besteht. Bei höheren Bindungsenergien besteht das Spektrum aus diskreten Peaks, welche den lokalisierten Rumpforbitalen der einzelnen Atome zugeordnet werden können. Da diese elementspezifisch sind, kann dieser Teil des Spektrums für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe verwendet werden.

Die einzelnen Rumpfniveaus werden gemäß der gebräuchlichen Nomenklatur für Atomorbitale als nl_j bezeichnet, wobei n für die Hauptquantenzahl, l für den Bahndrehimpuls und j für den Gesamtdrehimpuls stehen. Peaks, die der Anregung von Elektronen aus Rumpfniveaus mit $l = 0$ entsprechen, weisen normalerweise keine Feinstruktur auf. Die Photoionisation von Rumpfniveaus mit $l > 0$ (p,d,f) führt hingegen, aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung, zu einer Aufspaltung der assoziierten Peaks zu Dubletts, wobei die Energieaufspaltung proportional zur Stärke der Spin-Bahn-Kopplung ist.

Da die atomaren Bestandteile eines Festkörpers nur mit ihren Valenzelektronen an der Bindung des Festkörpers beteiligt sind, wäre es naheliegend, anzunehmen, dass die Bindungsverhältnisse im Festkörper keinen Einfluss auf die energetische Position der Rumpforbitale haben. Dies ist aber mitnichten so. Zum einen kann sich die chemische Umgebung eines Atoms aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Atome in Form eines elektrostatischen Potentials auf die Bindungsenergien der Rumpforbitale auswirken (sogenannte „chemical shifts“). Zum anderen handelt es sich bei der Photoionisation an sich um einen komplizierten Vielteilchenprozess. Bei diesem können neben den bereits erwähnten, im Einteilchenbild verständlichen Phänomenen auch weitere Aufspaltungen der gemessenen Peaks auftreten. So kann es bei Atomen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen in der Valenzschale zu einer messbaren Aufspaltung der einzelnen Peaks durch die Austauschwechselwirkung zwischen dem photoionisierten Rumpfniveau und der Valenzschale kommen. Desweiteren können während der Photoionisation durch Relaxationsprozesse in der Valenzschale, sich im Spektrum zusätzliche Peaks bei höheren Bindungsenergien manifestieren, sogenannte „shake-up satellites“.

Neben der bereits behandelten direkten Photoionisation kommt es durch den AUGER-Effekt ebenfalls zur Emission von Elektronen. Diese Elektronenemission findet in photoionisierten Atomen durch den strahlungslosen Zerfall eines Lochs in einem Rumpfniveau statt. Derartig emittierte Elektronen weisen elementspezifische kinetische Energien auf und können ebenfalls zur Analyse der chemischen Zusammensetzung herangezogen werden.

2.4.2 Messaufbau

Die Probenpräparation und Analyse fand in einer Ultrahochvakuumanlage statt, wobei der Druck in der Präparationskammer 10^{-8} mbar und in der XPS-Kammer 10^{-10} mbar betrug. In Abbildung 2.9 ist der für die XPS verwendete Messaufbau schematisch dargestellt. Die Probe - insbesondere der Manganatfilm - war mit der Analysekammer leitfähig verbunden und damit geerdet, um eine Aufladung der Probe durch die Photoemission zu verhindern.

Als Röntgenquelle wurde das Modell RQ 10/63 der Firma Leybold-Heraeus verwendet. Diese Quelle besteht im wesentlichen aus einer Glühkathode und einer wassergekühlten Mg-Anode. Zwischen Kathode und Anode wurde eine Hochspannung von 11 kV angelegt, welche die thermisch aus der Kathode emittierten Elektronen in Richtung Anode beschleunigte. Beim Aufprall derartig beschleunigter Elektronen auf die Anode entstehen kontinu-

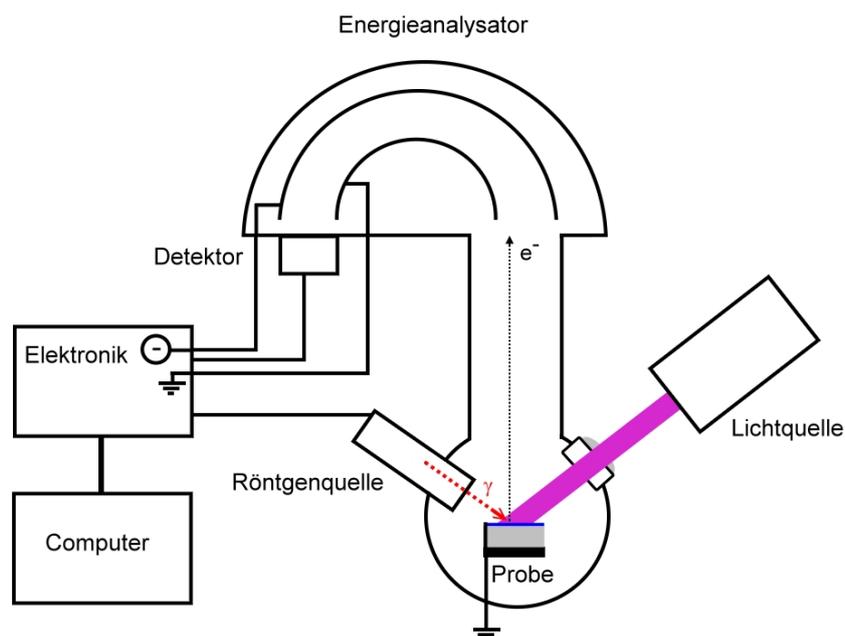


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau der verwendeten XPS-Analysekammer inklusive der Peripheriegeräte.

Linie	$K\alpha_{1,2}$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$	$K\alpha_5$	$K\alpha_6$	$K\beta$
Versatz (eV)	0	4,5	8,4	10,0	17,3	20,5	48,5
rel. Intensität (%)	100	1	9,2	5,1	0,8	0,5	2,0

Tabelle 2.3: Charakteristische Röntgenstrahlung einer Mg-Anode. Der energetische Versatz und die relative Intensität der Satelliten beziehen sich auf die $K\alpha_{1,2}$ Strahlung (entnommen aus [23]).

ierliche Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung durch Übergänge in den durch Elektronenstöße ionisierten Magnesiumatomen. Die charakteristische Strahlung besteht aus diskreten Röntgenlinien. Das Dublett $K\alpha_{1,2}$ bei 1253,6 eV wird durch die Übergänge $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ und $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ erzeugt und stellt die stärkste Röntgenlinie des Magnesiums dar. Aufgrund seiner geringen Halbwertsbreite von 0,7 eV wird das $K\alpha_{1,2}$ -Dublett mit dem verwendeten Analysator nicht aufgelöst. In Tabelle 2.3 ist der Energieversatz und die relative Intensität der einzelnen Mg-Röntgenlinien bezüglich der $K\alpha_{1,2}$ -Linie aufgeführt. Die schwächeren Röntgenlinien erzeugen in den gemessenen Röntgenphotoelektronenspektren verschobene Satelliten der einzelnen mit $K\alpha_{1,2}$ angeregten Übergänge.

Die durch die Bestrahlung der Probe mit der Röntgenquelle erzeugten Photoelektronen und Auger-Elektronen wurden durch eine Elektronenoptik auf den Eintrittsspalt des hemisphärischen elektrostatischen Energieanalysators EA 10/100 der Firma Leybold-Heraeus (nachfolgend auch als „Spektrometer“ bezeichnet) abgebildet. Durch Anlegen

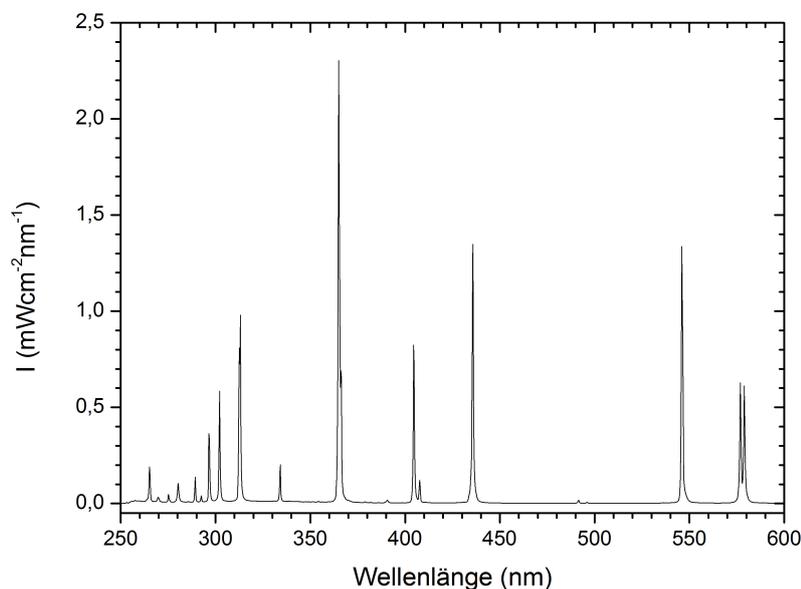


Abbildung 2.10: Spektrale Intensitätsverteilung der verwendeten Hg-Dampf-Lampe gemessen mit einem Faserspektrometer USB4000 der Firma Ocean Optics.

einer konstanten Spannung zwischen den beiden Halbkugeln des Analysators können nur Photoelektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie, der so genannten Durchlassenergie, den Analysator passieren und detektiert werden. Um eine feste kinetische Energie der Photoelektronen zu selektieren, werden diese vor dem Eintritt in den Analysator durch eine Gegenspannung auf 100 eV abgebremst. Durch Durchstimmen dieser Gegenspannung kann das gesamte Spektrum der kinetischen Energie der Photoelektronen aufgenommen werden. Die Energieauflösung des Analysators beträgt 2% der eingestellten Durchlassenergie. Wenn nicht anderweitig angegeben, wurden alle Spektren mit einer Durchlassenergie von 100 eV und damit einer Auflösung von 2 eV aufgenommen.

Um den Einfluss von Beleuchtung auf die Manganvalenz der LCeMO-Proben zu untersuchen, wurden diese während der XPS-Messung mit einer Quecksilberdampfampe beleuchtet. Die spektrale Intensitätsverteilung der Lampe kann Abbildung 2.10 entnommen werden. Die Probe wurde mit einer Quarzlinse durch ein Quarzfenster im UHV-Rezipienten vollflächig ausgeleuchtet. Die über das gesamte Spektrum integrierte Lichtintensität betrug $18,6 \frac{\mu\text{W}}{\text{mm}^2}$. Zwischen 390 nm und 250 nm, dem für die Interbandanregung von Elektronen im STO relevanten Spektralbereich, betrug die Lichtintensität $9,6 \frac{\mu\text{W}}{\text{mm}^2}$.

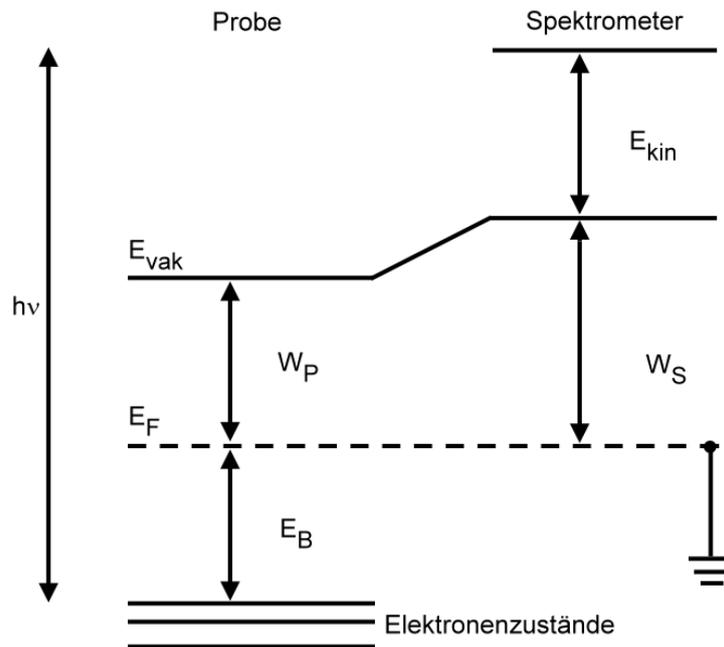


Abbildung 2.11: Energieniveauschema für eine leitfähig mit dem Spektrometer verbundene Probe. Die kinetische Energie der Photoelektronen E_{kin} hängt von der Bindungsenergie E_B des Orbitals, aus dem sie angeregt wurden, der Photonenenergie $h\nu$ und der Austrittsarbeit des Spektrometers W_S ab. Die Austrittsarbeit des untersuchten Materials W_P geht nicht in E_{kin} ein.

2.4.3 Kalibrierung

In Abbildung 2.11 ist das Energieniveauschema für eine leitfähig mit dem Spektrometer verbundene Probe dargestellt. Die Fermi-niveaus der Probe und des Spektrometers gleichen sich in diesem Fall an. Emittierte Photoelektronen müssen von daher zusätzlich die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer $W_S - W_P$ aufbringen. Die Gleichung 2.44 muss deshalb um diesen Term erweitert werden, woraus folgende Gleichung resultiert:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - W_S \quad . \quad (2.45)$$

In Gleichung 2.45 geht nur noch die Austrittsarbeit des Spektrometers ein. Um quantitative Messungen vornehmen zu können, muss also nur die Austrittsarbeit des Spektrometers W_S bestimmt werden. Hierzu ist eine Referenzmessung an einer Probe mit wohldefinierten und bekannten Bindungsenergien nötig. Zu diesem Zwecke wurde ein Gold-(110)-Einkristall nach mehrmaligem Reinigen durch Ar^+ -Sputtern und Heizen untersucht. Durch Vergleich der gemessenen Bindungsenergie des Au-4f-Dubletts mit den tabellierten Werten [23] konnte die Austrittsarbeit des Spektrometers ermittelt werden. Da sich W_S nach Eingriffen im Spektrometer oder nach dem Ausheizen des UHV-Rezipienten ändern kann, wurde diese Referenzmessung nach solchen Eingriffen wiederholt.

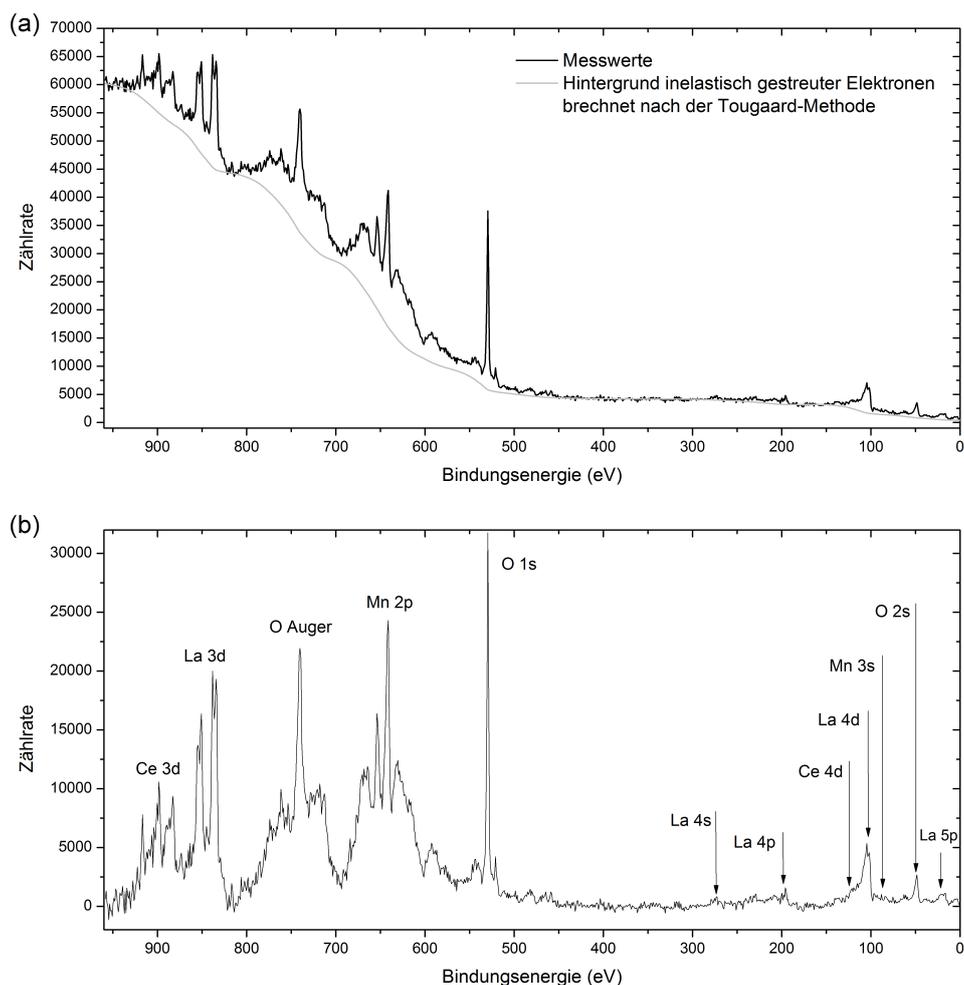


Abbildung 2.12: Übersichtsspektrum eines $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Films (Probe C). a) Messwerte und berechneter TOUGAARD-Hintergrund. b) Energiespektrum nach Subtraktion des TOUGAARD-Hintergrundes.

2.4.4 Messergebnisse

In Abbildung 2.12(a) sind exemplarisch die Rohdaten des Übersichtsspektrums und der nach der TOUGAARD-Methode berechnete Sekundärelektronenhintergrund der Probe C dargestellt. Abbildung 2.12(b) zeigt das Spektrum nach Subtraktion des Hintergrundes. Alle sichtbaren Peaks können den Energieniveaus der einzelnen Elemente des LCeMO zugeordnet werden. Die Übersichtsspektren der anderen Proben stimmen qualitativ mit dem der Probe C überein, was von einer hohen Reinheit der untersuchten Proben bezüglich möglicher Oberflächenkontamination und der Existenz von Fremdionen zeugt.

Für die Bestimmung der Manganvalenz eignen sich in erster Linie die Mn-2p- und die

Mn-3s-Übergänge. Die Niveaus des Cers würden sich theoretisch ebenfalls eignen, da die Valenz des Cers über die Ladungserhaltung mit der Valenz des Mangans zusammenhängt. Allerdings liegt ein Teil des Cers immer als CeO_2 vor, was eine quantitative Bestimmung der Manganvalenz auf diesem Wege stark erschweren würde. Die durch die Austauschwechselwirkung verursachte Aufspaltung des Mn-3s-Übergangs hat sich als sehr geeignet für die quantitative Bestimmung der Mn-Valenz in gemischt-valenten Manganaten erwiesen [16, 15]. Die Auswertung des Mn-2p-Dubletts hat sich hingegen als ungeeignet erwiesen, um quantitative Aussagen über die Manganvalenz zu treffen [16].

Ausgehend von den XPS-Messungen der Mn-3s-Aufspaltung in Substanzen mit einer definierten Manganvalenz zwischen 2+ und 4+ aus den Arbeiten von Zhao et al. [222] und Galakhov et al. [55] konnten Beyreuther et al. [16] folgende lineare Beziehung zwischen der Mn-3s-Aufspaltung ΔE_{3s} und der Manganvalenz V_{Mn} aufstellen:

$$V_{Mn} = 9,67 - 1,27eV^{-1} \cdot \Delta E_{3s} \quad . \quad (2.46)$$

Wie Abbildung 2.13 entnommen werden kann, liegen die Mn-3s-Linien energetisch sehr nah an den La-4d-Linien und ihren Satelliten. Für große Mn-3s-Aufspaltungen liegt der kleinere Mn-3s-Peak teilweise auf der Flanke des La-4d- $K_{\alpha 3}$ -Satelliten. Um die Aufspaltung des Mn-3s-Niveaus quantitativ bestimmen zu können, muss deshalb eine Dekonvolution des Spektrums in die einzelnen Peaks der La-4d- und der Mn-3s-Struktur vorgenommen werden. Die La-4d-Struktur besteht aus vier Peaks und den zugehörigen acht $K_{\alpha 3}$ - und $K_{\alpha 4}$ -Satelliten. Mit den zwei Peaks des Mn-3s-Niveaus ergibt sich eine Regressionsfunktion mit 42 Variablen, glücklicherweise sind nicht alle unabhängig.

Die La-4d-Struktur wurde gemäß der Arbeit von HOWNG et al. [82] durch vier Peaks mit festem energetischen Abstand und einem Intensitätsverhältnis zwischen La $4d_{5/2}$ und $4d_{3/2}$ von 0,69 dargestellt, woraus 8 unabhängige Variablen resultieren. Die $K_{\alpha 3}$ - und $K_{\alpha 4}$ -Satelliten sind gemäß Tabelle 2.3 energetisch verschobene Abbilder der La-4d-Struktur und verfügen somit theoretisch über keine freien Parameter⁴. Nach Bestimmung der Regressionsfunktion für die La-4d-Struktur mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus wurde die Regressionsfunktion um die zwei Mn-3s-Peaks erweitert und die Regressionsanalyse erneut durchgeführt⁵. Ein typisches Ergebnis einer solchen Dekonvolution kann Abbildung 2.13 entnommen werden.

⁴Durch das Freilassen der La- $4d_{5/2}K_{\alpha 3}$ -Peakintensität und -breite und der La- $4d_{3/2}K_{\alpha 3}$ -Peakbreite wurde dem Regressions-Algorithmus etwas mehr Flexibilität verliehen, um auf das Rauschen in den Messdaten zu reagieren.

⁵Für die Regressionsanalysen wurde die Open-Source-Software „fityk“ verwendet. Diese ist unter <http://fityk.nieto.pl> frei erhältlich.

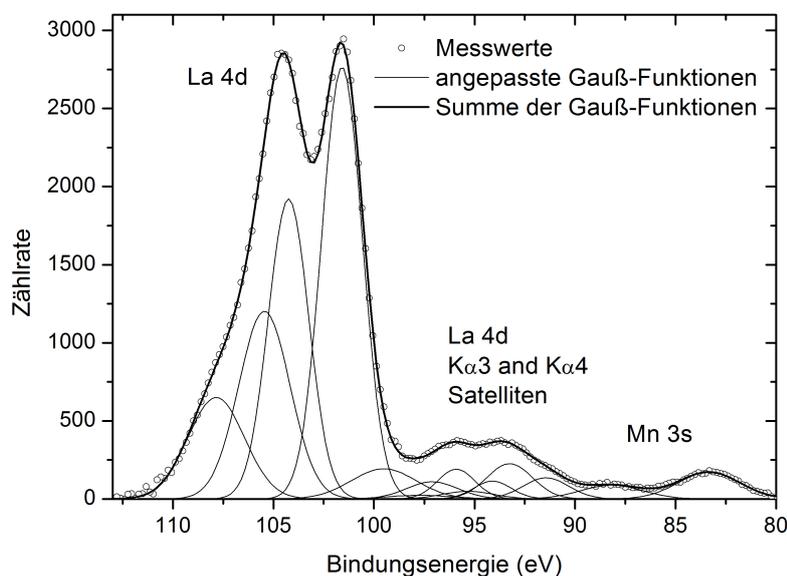


Abbildung 2.13: Entfaltung des Spektrums in die einzelnen Peaks der La-4d-Struktur und des Mn-3s-Dubletts (Probe B, leicht reduziert).

Um nun den Einfluss der Beleuchtung auf die Manganvalenz zu untersuchen, wurden die Proben nach der Ausheizprozedur in die Analysekammer eingeschleust und die Aufspaltung des Mn-3s-Niveaus gemäß oben dargestellter Methode im abgedunkelten Zustand und anschließend unter Beleuchtung gemessen. In Abbildung 2.14 sind zwei typische Spektren mit und ohne Beleuchtung dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Aufspaltungsenergie unter Beleuchtung größer ist als im Dunkeln, was gemäß Gleichung 2.46 einer Verschiebung der Mn-Valenz in Richtung Mn^{2+} entspricht.

Da das Rauschen in den Messdaten einen nicht unwesentlichen Einfluss auf das Ergebnis der Regressionsanalyse und die ermittelte Manganvalenz hat, wurden die einzelnen Messungen mehrmals wiederholt (siehe Tabelle 2.4). Für jede Messung wurden die Proben neu präpariert und anschließend im Dunkeln und unter Beleuchtung vermessen. Jede Messung lieferte somit drei Werte:

1. $V_{Mn}(dunkel)$: die Manganvalenz im abgedunkelten Zustand
2. $V_{Mn}(beleuchtet)$: die Manganvalenz im beleuchteten Zustand
3. ΔV_{Mn} : die Differenz $V_{Mn}(beleuchtet) - V_{Mn}(dunkel)$

In einigen Fällen wurde anschließend eine zweite Messung im Dunkeln durchgeführt und die daraus bestimmte Mn-Valenz mit der aus der ersten Messung verglichen. Da

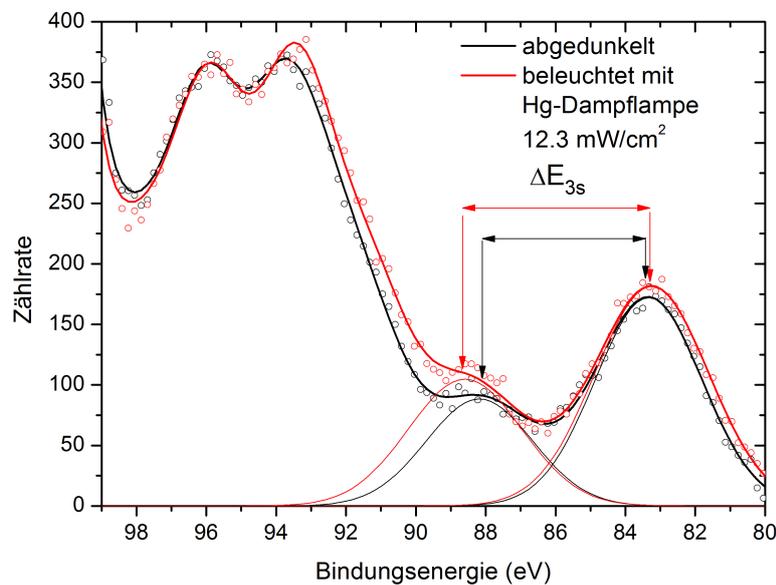


Abbildung 2.14: Die beiden Mn-3s-Peaks gemessen mit und ohne Beleuchtung mit der Hg-Dampflampe (Probe B, leicht reduziert). Der Übersichtlichkeit halber wurden die einzelnen Peaks der La-4d-Satelliten (siehe Abb. 2.13) nicht dargestellt.

in den meisten Fällen beide Dunkelmessungen den gleichen Wert für die Mn-Valenz lieferten konnte somit ausgeschlossen werden, dass die Verschiebung der Mn-Valenz nicht durch die Beleuchtung sondern durch den langen Aufenthalt im UHV und eventuell damit verbundenen Sauerstoffverlust während der Messungen hervorgerufen wird. Aus der Gesamtheit der Messergebnisse wurden statistische Mittelwerte und aus den zugehörigen 95%-Konfidenzintervallen die Messabweichungen ermittelt. In Tabelle 2.4 sind diese Mittelwerte samt Konfidenzintervall für die einzelnen Proben angegeben.

2.4.5 Diskussion

Wie Tabelle 2.4 entnommen werden kann, führt die leichte Reduktionsprozedur in allen Proben zu einer Mn-Valenz größer als +3, was einer Lochdotierung entspricht. Nach der starken Reduktionsprozedur weisen die Proben eine Mn-Valenz kleiner als 3 auf, was einer Elektronendotierung entspricht. Unter Beleuchtung mit der Quecksilberdampflampe verschiebt sich für alle untersuchten Proben die Mn-Valenz in Richtung +2, was einer Erhöhung der Elektronendichte im Mn- e_g -Orbital entspricht. Im Folgenden soll die Ursache für die beobachtete Verschiebung der Mn-Valenz erläutert werden.

Ausgehend von der Analyse der spektralen Charakteristik der Photoleitfähigkeit von

Probe	Zustand	N	$V_{Mn}(dunkel)$	$V_{Mn}(beleuchtet)$	ΔV_{Mn}
A	leicht reduziert	13	$3,21 \pm 0,26$	$2,89 \pm 0,15$	$-0,32 \pm 0,09$
	stark reduziert	10	$2,53 \pm 0,12$	$2,37 \pm 0,15$	$-0,16 \pm 0,08$
B	leicht reduziert	7	$3,19 \pm 0,09$	$3,04 \pm 0,11$	$-0,15 \pm 0,11$
	stark reduziert	11	$2,81 \pm 0,07$	$2,67 \pm 0,1$	$-0,14 \pm 0,04$
C	leicht reduziert	15	$3,10 \pm 0,07$	$2,95 \pm 0,09$	$-0,15 \pm 0,05$
	stark reduziert	5	$2,81 \pm 0,08$	$2,66 \pm 0,09$	$-0,15 \pm 0,08$
D	leicht reduziert	8	$3,31 \pm 0,05$	$3,20 \pm 0,03$	$-0,11 \pm 0,06$
	stark reduziert	6	$2,83 \pm 0,07$	$2,73 \pm 0,09$	$-0,11 \pm 0,03$

Tabelle 2.4: Mittelwerte mit zugehörigem 95%-Konfidenzintervall der Manganvalenz im Dunkeln $V_{Mn}(dunkel)$, unter Beleuchtung mit der Hg-Dampflampe $V_{Mn}(beleuchtet)$ und die Differenz aus den beiden Manganvalenzen ΔV_{Mn} . N gibt die Anzahl der einzelnen Messungen an.

auf SrTiO₃ gewachsenen La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_{3- δ} und La_{0,7}Ce_{0,3}MnO_{3- δ} Filmen schlussfolgerten BEYREUTHER et al. [18, 19], dass die Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem SrTiO₃-Substrat in den Manganatfilm eine wesentliche Rolle spielen muss. Eine solche Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem SrTiO₃-Substrat in einen La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃-Film wurde erstmals von KATSU et al. [97, 98] beobachtet und im Rahmen eines simplen Bändermodells erklärt. Hierzu wurde angenommen, dass das Substrat und der Manganatfilm als eine Halbleiterheterostruktur behandelt werden können, wobei das SrTiO₃ als ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 3,2 eV und der Manganatfilm als ein Halbleiter mit einer relativ kleinen Bandlücke von 1 bis 1,5 eV angenommen wurden. Bei Zusammenfügen beider Systeme gleichen sich die Fermienergien an und es kommt zu einer Bandverbiegung an der Grenzfläche. Bei Beleuchtung mit Licht höherer Photonenenergie als die SrTiO₃-Bandlücke konnten KATSU et al. [97] eine Verbiegung des SrTiO₃-Leitungsbandes um 0,5 eV nach unten messen. Durch Interbandübergänge im SrTiO₃ erzeugte Elektron-Lochpaare würden somit an der Grenzfläche zum Manganatfilm getrennt und die Elektronen in den Film injiziert.

Die von KATSU et al. angestellten Überlegungen gelten auch für die hier untersuchten Heterostrukturen, womit die Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem Substrat in den Film als Ursache für die gemessene Verschiebung der Mn-Valenz angenommen werden kann. Im Folgenden sollen die in Tabelle 2.4 aufgeführten Messwerte etwas genauer im Hinblick auf die Vereinbarkeit mit dem postulierten Mechanismus diskutiert werden.

Aus den gemessenen Manganvalenzen lassen sich die Ladungsträgerdichten im Mn- e_g -Orbital n_{e_g} für die einzelnen Proben wie folgt berechnen:

$$n_{e_g} = \frac{3 - V_{Mn}}{c^3} . \quad (2.47)$$

Die hierzu benötigte Gitterkonstante c des LCeMO-Films beträgt für die Proben A bis C 0,388 nm und für die Probe D 0,389 nm [205]. Durch Multiplikation des Filmvolumens V mit der photoinduzierten Ladungsträgerdichteänderung kann die Anzahl der aus dem Substrat injizierten Elektronen ΔN_{e_g} berechnet werden:

$$\Delta N_{e_g} = \frac{\Delta V_{Mn}}{c^3} \cdot V . \quad (2.48)$$

Die berechneten Ladungsträgerdichten und ΔN_{e_g} sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Der Gleichgewichtswert der Anzahl der photogenerierten Elektronen im Film nach hinreichend langer Beleuchtung ΔN_{e_g} ist, bei Annahme einer Quanteneffizienz für die optische Anregung von Elektron-Lochpaaren von 100% und einer einfachen exponentiellen Relaxation der photogenerierten Ladungsträger, über folgende Gleichung mit dem auf die Probe einfallenden Photonenfluss Φ und der Lebensdauer τ der photogenerierten Ladungsträger verbunden:

$$\Delta N_{e_g} = \Phi \cdot \tau . \quad (2.49)$$

Der auf die Probe einfallende Fluss von Photonen mit einer Energie oberhalb von 3,2 eV ist bekannt, er betrug $9,45 \cdot 10^{14} s^{-1}$. Damit lässt sich die Lebensdauer der photogenerierten Elektronen im Film berechnen. Sie ist ebenfalls in Tabelle 2.5 aufgeführt und ist von der Größenordnung 1 bis 10 s. Die Lebensdauer der photogenerierten Elektronen hängt von der Filmstärke ab, wobei sie für die dicken Filme länger ist als für die dünnen. Die lange Lebensdauer und ihre Abhängigkeit von der Filmstärke sind im Rahmen des vorgeschlagenen Modells der Elektroneninjektion aus dem Substrat erklärbar. Die photogenerierten Elektron-Loch-Paare werden durch das elektrostatische Feld an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film räumlich voneinander getrennt und somit an der Rekombination behindert und der durchschnittliche Abstand der photogenerierten Elektronen im Film von den photogenerierten Löchern im Substrat nimmt naturgemäß mit der Filmstärke zu. Die lange Lebensdauer der photogenerierten Elektronen in den LCeMO-Filmen ist ebenfalls vereinbar mit der von BEYREUTHER et al.[18] beobachteten persistenten Photoleitfähigkeit in diesen. Lebensdauern der photogenerierten Ladungsträger von ca. 22 s wurden von GAO et al. [58] auch für elektronendotierte $La_{0,8}Te_{0,2}MnO_3$ -Filme auf $SrTiO_3$ durch Auswertung der Relaxation des Photowiderstands bestimmt.

Probe	Zustand	$n_{e_g}(\text{dunkel})$ in 10^{+21}cm^{-3}	$n_{e_g}(\text{beleuchtet})$ in 10^{+21}cm^{-3}	ΔN_{e_g} in 10^{+15}	τ in s
A (10 nm)	leicht reduziert	$+3,6 \pm 4,5$	$-1,9 \pm 2,6$	$2,8 \pm 0,8$	$2,9 \pm 0,8$
	stark reduziert	-8 ± 2	$-10,8 \pm 2,6$	$1,4 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,7$
B (30 nm)	leicht reduziert	$+3,3 \pm 1,5$	$+0,7 \pm 1,9$	$3,9 \pm 2,9$	$4,1 \pm 3,0$
	stark reduziert	$-3,3 \pm 1,2$	$-5,6 \pm 1,7$	$3,6 \pm 1,1$	$3,8 \pm 1,2$
C (100 nm)	leicht reduziert	$+1,7 \pm 1,2$	$-0,8 \pm 1,9$	13 ± 4	$13,8 \pm 4,2$
	stark reduziert	$-3,3 \pm 1,4$	$-5,8 \pm 1,5$	13 ± 7	$13,8 \pm 7,4$
D (100 nm)	leicht reduziert	$+5,3 \pm 0,8$	$+3,4 \pm 0,5$	$9,5 \pm 5$	$10 \pm 5,3$
	stark reduziert	$-2,9 \pm 1,2$	$-4,6 \pm 1,5$	$9,5 \pm 2,5$	$10 \pm 2,5$

Tabelle 2.5: Aus den Manganvalenzen berechnete Elektronendichte im Mn- e_g -Band im abgedunkelten Zustand $n_{e_g}(\text{dunkel})$ und unter Beleuchtung $n_{e_g}(\text{beleuchtet})$. Ein positives Vorzeichen steht für Lochleitung und ein negatives für Elektronenleitung. ΔN_{e_g} steht für die durch Beleuchtung in den Film injizierte Elektronenanzahl und τ für die mit Gleichung (2.49) ermittelte Lebensdauer der photogenerierten Elektronen im Manganatfilm.

2.5 Photoleitfähigkeit und magneto-resistiver Effekt

2.5.1 Messaufbau

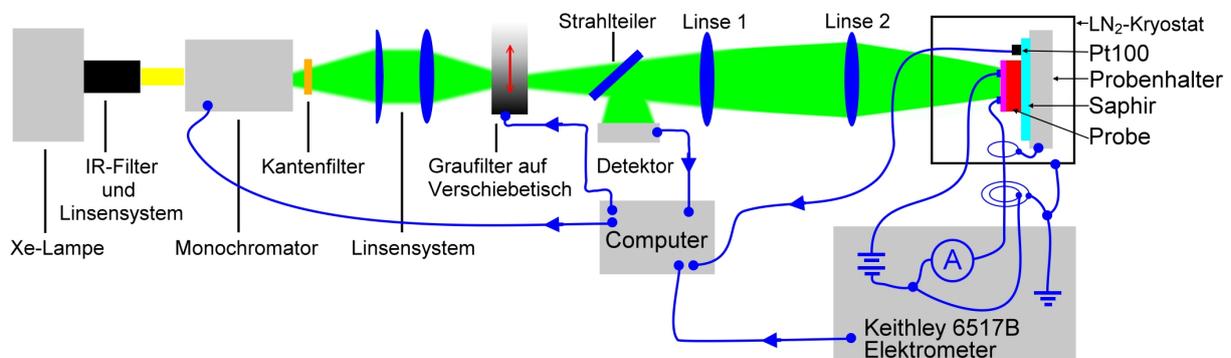


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur Untersuchung der Photoleitfähigkeit.

In Abbildung 2.15 ist der für die Messung der Temperaturabhängigkeit des Dunkelwiderstands und der Photoleitfähigkeit verwendete Messaufbau skizziert. Die Proben wurden in einen optisch zugänglichen und mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kryostaten Optistat DN von Oxford Instruments Inc. eingebaut, mit dem Messungen in einem Temperaturbereich von 400 K bis 78 K möglich sind. Um einen guten thermischen und möglichst schlechten elektrischen Kontakt zwischen Probe und Probenhalter zu realisieren, wurden die Proben mit Silberleitlack auf einem Saphirplättchen und dieses wiederum mit Silberleitlack auf den metallischen Probenhalter geklebt. Zur Messung der Probentemperatur wurde ein speziell für tiefe Temperaturen gefertigter Pt100-Platin-Messwiderstand der Firma Gekon Trading GmbH verwendet. Der Messwiderstand wurde auf dem Saphirplättchen möglichst nah an der Probe aufgeklebt und die Temperatur mit dem Messumformer Codix 551 der Firma Fritz Kübler GmbH gemessen. Der Probenwiderstand wurde mit einem Elektrometer 6517B von Keithley Instruments Inc. gemessen. Hierzu wurden zwei Elektroden in einem Abstand von 3 mm mit Silberleitlack über die gesamte Probenbreite gezeichnet. Aufgrund des hohen Probenwiderstands konnte der Widerstand der Zuleitungen vernachlässigt werden.

Für die Messung des magneto-resistiven Effekts im Dunkeln und unter Beleuchtung wurde ein mit einem supraleitenden Magneten ausgestatteter und mit flüssigem Helium gekühlter Kryostat Microstat MO von Oxford Instruments Inc. verwendet. Mit diesem Kryostaten konnte in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K gemessen werden. Mit dem supraleitenden Magneten konnte ein homogenes und bis zu 5 T starkes Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche erzeugt werden. Ein Quarzglasfenster ermöglichte, auch

in diesem Kryostaten die Probe zu beleuchten, wobei der optische Aufbau abweichend von Abbildung 2.15 um zwei Aluminiumspiegel nach der Linse 1 erweitert wurde.

Als Lichtquelle diente eine 1000-W-Xenon-Bogenlampe, Modell 66921, von Thermo-Oriel Instruments. Ein Gittermonochromator Cornerstone 260 von Oriel Instruments wurde zur spektralen Selektion verwendet. Abhängig von der gewählten Wellenlänge wurden Kantenfilter mit Abschneidewellenlängen von 550 nm, 395 nm und 305 nm hinter dem Austrittsspalt des Monochromators plziert, um die Transmission von Licht aus höheren Beugungsordnungen zu unterbinden.

Um die Lichtleistung an der Probenoberfläche, P_P , zu regeln, wurde ein Graufilter mit einem exponentiellen Absorptionsgradienten auf einem motorisierten PC-gesteuerten Linearverschiebetisch montiert. Die Lichtleistung nach dem Graufilter, P_0 , wurde an einem Strahlteiler teilweise auf den Detektor eines Powermeters⁶ reflektiert. Die vom Powermeter gemessene Lichtleistung P_D ist folgendermaßen mit der zu regelnden Lichtleistung an der Probenoberfläche verknüpft:

$$P_D = P_0 \cdot R_{ST} \quad , \quad (2.50)$$

$$P_P = P_0 \cdot (1 - R_{ST}) \cdot T_{ges} \quad . \quad (2.51)$$

R_{ST} ist die Reflektivität des Strahlteilers und T_{ges} die Transmission des gesamten optischen Aufbaus zwischen Strahlteiler und Probenoberfläche, bestehend aus zwei Sammellinsen und zwei Fenstern im Kryostaten. Beide Gleichungen lassen sich zusammenfassen:

$$P_P = P_D \frac{(1 - R_{ST}) \cdot T_{ges}}{R_{ST}} = P_D \cdot F(\lambda) \quad , \quad (2.52)$$

wobei die von der Wellenlänge abhängige Funktion $F(\lambda)$ definiert wurde. $F(\lambda)$ wurde in einem Vorversuch bestimmt, indem die Wellenlänge durchgefahen wurde und die Lichtleistung an der Probenposition mit einem weiteren Powermeter⁷ gemessen wurde⁸. In Abbildung 2.16 ist $F(\lambda)$ für die beiden verwendeten Kryostaten dargestellt.

Um bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstands und Magnetowiderstands unter Beleuchtung eine möglichst hohe Lichtintensität auf der Probe zu erreichen, wurde der Monochromatoraustrittsspalt 3 mm breit eingestellt, was einer spektralen Breite

⁶PM100 mit S120-UV-Messkopf von Thorlabs GmbH

⁷Modell 1835-C mit 818-UV- Messkopf von Newport Instruments

⁸Im Falle des Flüssigstickstoff-Kryostaten konnte der Messkopf nicht hinter dem Kryostatenfenster platziert werden. Deshalb wurde die spektrale Abhängigkeit der Transmission der Quarzglasfenster der Internetseite www.thorlabs.com entnommen.

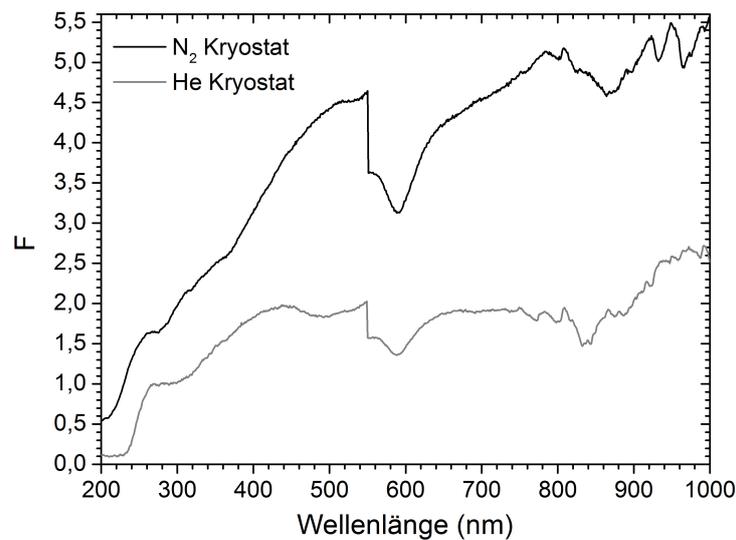


Abbildung 2.16: Spektrale Abhängigkeit der gemäß Gleichung 2.52 definierten Funktion $F(\lambda)$ für die zwei verwendeten Kryostaten. Die Unstetigkeit bei 550 nm wird durch den Wechsel des Gitters im Monochromator verursacht.

von ca. 10 nm entspricht.

Für die Messung der spektralen Abhängigkeit des Photowiderstands bei vorgegebener Temperatur wurde die Wellenlänge in 1-nm-Schritten durchgeföhren. Hierzu wurde der Austrittsspalt auf 100 μm Breite eingestellt, was einer spektralen Auflösung von 1 nm entspricht. Die Probe wurde im Flüssigstickstoff-Kryostaten auf einer Fläche $A = 3 \cdot 7 \text{ mm}^2$ ausgeleuchtet. Im Flüssighelium-Kryostaten betrug die ausgeleuchtete Fläche $A = 1,5 \cdot 5 \text{ mm}^2$. Da die Anzahl der in einem bestimmten Zeitintervall auf die Probe auftreffenden Photonen als die entscheidende Größe für die Generation von Ladungsträgern angenommen werden kann, wurde der Photonenfluss

$$\Phi = \frac{P_P hc}{A \lambda} \quad (2.53)$$

und nicht die Lichtintensität an der Probenoberfläche für die einzelnen Wellenlängen konstant gehalten.

2.5.2 Photoleitfähigkeit

2.5.2.1 Unbehandeltes $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$

In Abbildung 2.17 ist der Temperaturverlauf des Widerstands der untersuchten Proben, vor dem Ausheizen dargestellt. Die Proben A, B und C weisen einen Isolator-Metall-Über-

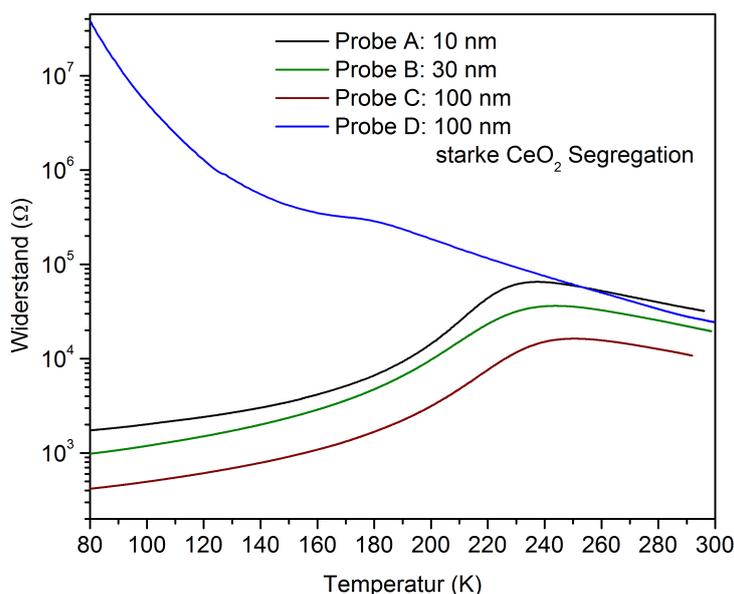


Abbildung 2.17: Temperaturverlauf des Widerstands von ungeheiztem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ im abgedunkelten Zustand.

gang bei jeweils 237 K, 243 K und 251 K auf. Dieses Verhalten ist typisch für durch Sauerstoffüberschuss lochdotierte $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filme. Die Variation der Übergangstemperatur mit der Filmdicke kann mit der Relaxation von substratbedingter Verspannung des Films erklärt werden. Probe D weist keinen ausgeprägten Isolator-Metall-Übergang auf, sondern nur ein kleines Plateau bei 180 K. Ein solcher Verlauf des Widerstandes wird gewöhnlich als ein Phasenübergang von einem paramagnetischen-isolierenden zu einem ferromagnetischen-isolierenden Zustand interpretiert und deutet auf nicht hinreichende Dotierung hin [164]. Die Ursache für dieses Verhalten liegt im Fall der Probe D bei dem geringen Sauerstoffpartialdruck während der Deposition. Durch Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre lässt sich der Isolator-Metall-Übergang in Probe D wieder herbeiführen [205]. Dies zeigt ebenfalls die lochdotierte Natur von Probe D, da durch eine derartige Ausheizprozedur dem Film Sauerstoff zugeführt wird, was die Konzentration von Mn^{4+} erhöht.

Der Widerstandsverlauf im isolierenden Zustand zwischen 300 K und 270 K lässt sich sowohl durch adiabatisches Polaronhopping als auch durch Variable-Range-Hopping darstellen. Eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Modellen ist aufgrund des geringen Temperaturintervalls nicht möglich, es ist aber davon auszugehen, dass in diesem Temperaturbereich das adiabatische Polaronhopping ein geeignetes Modell ist (siehe auch Abschnitt 2.1.3.4.3). Eine Regressionsanalyse mit dem Modell des adiabatischen Polaronhoppings liefert eine Polaronhoppingenergie von ca. 115 meV für die Proben A bis C und 144 meV für die Probe D. Gemäß dem Zusammenhang von Mn^{3+} -Konzentration und der Aktivierungsenergie für das adiabatische Polaronhopping aus Gleichung (2.30) ent-

spräche dies für die Proben A bis C einer Mn^{3+} -Konzentration von ca. 78% und damit einer Manganvalenz von 3,22⁹. Für die Probe D würde die Hoppingenergie einer Mn^{3+} -Konzentration von 83% und damit einer Manganvalenz von 3,17 entsprechen, was mit dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck während der Herstellung erklärbar wäre.

Für alle vier Proben konnte kein Effekt von Beleuchtung auf die Leitfähigkeit festgestellt werden.

2.5.2.2 Leicht reduziertes $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$

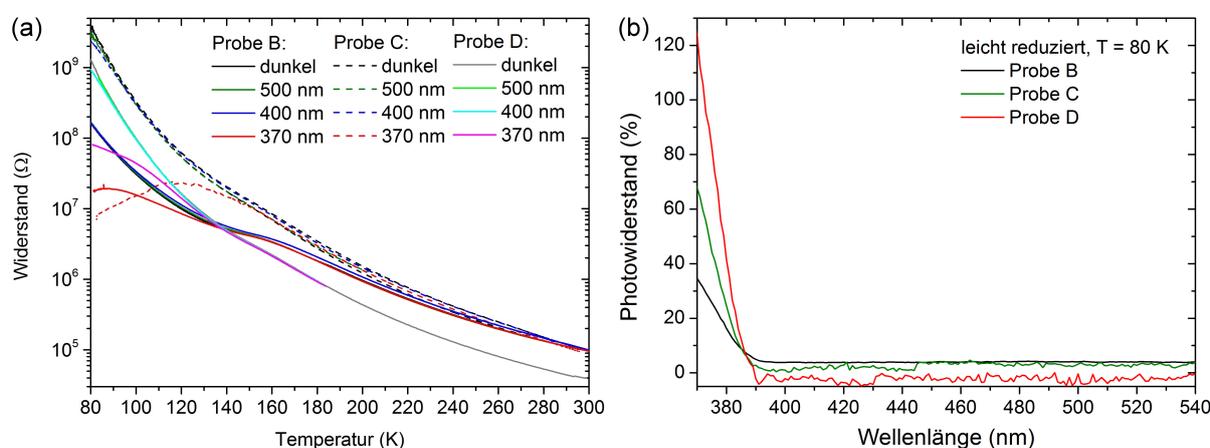


Abbildung 2.18: Leicht reduzierte $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Proben: (a) Temperaturverlauf des Widerstands im abgedunkelten Zustand und unter Beleuchtung. Die Lichtintensität betrug $810 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ bei 370 nm, $750 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ bei 400 nm und $600 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ bei 500 nm. (b) Photowiderstand bei 80 K: Die Lichtintensität bei 370 nm betrug $6,8 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ und der Photonenfluss wurde für alle Wellenlängen konstant gehalten.

In Abbildung 2.18(a) ist der Temperaturverlauf des Widerstands der leicht reduzierten Proben dargestellt. Der Dunkelwiderstand ist deutlich höher als vor dem Ausheizen und es ist kein ausgeprägter Isolator-Metall-Übergang mehr vorhanden, sondern nur ein kleines Plateau bei ca. 190 K für die Proben B und C und bei ca. 170 K bei der Probe D. Der Widerstandsverlauf zwischen 300 K und dem Plateau lässt sich durch adiabatisches Polaronhopping fiten und liefert als Hoppingenergien 140 meV und 165 meV für die Proben B und C. Diese Werte sind deutlich höher als im ungeheizten Fall und entsprechen laut Gleichung (2.30) einer Manganvalenz von 3,18 für die Probe B und 3,14 für die Probe C. Diese Werte stimmen sehr gut mit den mittels XPS gewonnenen Werten von 3,19 für Probe B und 3,10 für Probe C überein (siehe Tabelle 2.4).

⁹Die nominelle Manganvalenz würde für $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ 2,7 betragen.

Für die Probe D ergibt sich eine Hoppingenergie von 144 meV, was mit dem Wert für die ungeheizte Probe übereinstimmt. Dieser Hoppingenergie entspricht eine Manganvalenz von 3,17 und ist somit kleiner als der mittels XPS gemessene Wert von 3,31.

Wie Abbildung 2.18(a) entnommen werden kann, besteht kein Einfluss der Beleuchtung auf den Probenwiderstand bei 300 K. Ein merklicher Widerstandsabfall tritt erst ab 150 K bei einer Beleuchtung mit 370 nm ein, wobei der Widerstandsverlauf der stärker reduzierten Probe C bereits die Form eines Isolator-Metall-Übergangs aufweist. Der Photowiderstand der Proben bei 80 K gemäß der Definition (2.43) ist in Abbildung 2.18(b) dargestellt. Ein erkennbarer Photowiderstand tritt erst ab der Wellenlänge von 390 nm auf, was 3,18 eV und damit der indirekten Bandlücke des SrTiO₃-Substrats entspricht.

2.5.2.3 Stark reduziertes La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃

2.5.2.3.1 Photowiderstand

In den Abbildungen 2.19(a) und (b) sind die Temperaturverläufe des Widerstands der stark reduzierten Proben dargestellt. Der Dunkelwiderstand ist wiederum höher als bei den leicht reduzierten Proben. Bei einer Messspannung von 1 V weisen alle drei Proben im abgedunkelten Zustand isolierendes Verhalten im gesamten Temperaturbereich und keine Anzeichen eines Isolator-Metall-Übergangs auf. Beleuchtung führt zu einem deutlichen Abfall des Widerstands bei tiefen Temperaturen, hat aber keine Auswirkung bei Raumtemperatur.

Der Photowiderstand bei 80 K (siehe Abbildung 2.20) nimmt hierbei bereits bei der Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 800 nm beachtliche Werte an und steigt ab 395 nm für die Proben B und C bzw. 385 nm für die Probe D nochmals deutlich an. Hervorzuheben ist, dass der Photowiderstand von Probe B höher ist als von Probe C. Bei einer Photogeneration von Ladungsträgern durch Absorption von Licht im Manganatfilm, würde der dickere Film (Probe C) mehr Licht absorbieren und müsste folglich einen höheren Photowiderstand aufweisen. Sollte hingegen die photoinduzierte Ladungsträgergeneration im Substrat der entscheidende Prozess sein, so würde der dünnere Manganatfilm einen höheren Photowiderstand aufweisen, da er mehr Licht bis zum Substrat durchlässt. Damit ist der höhere Photowiderstand von Probe B ein weiteres Indiz für die von BEYREUTHER et. al. [18] postulierte Hypothese der Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem Substrat.

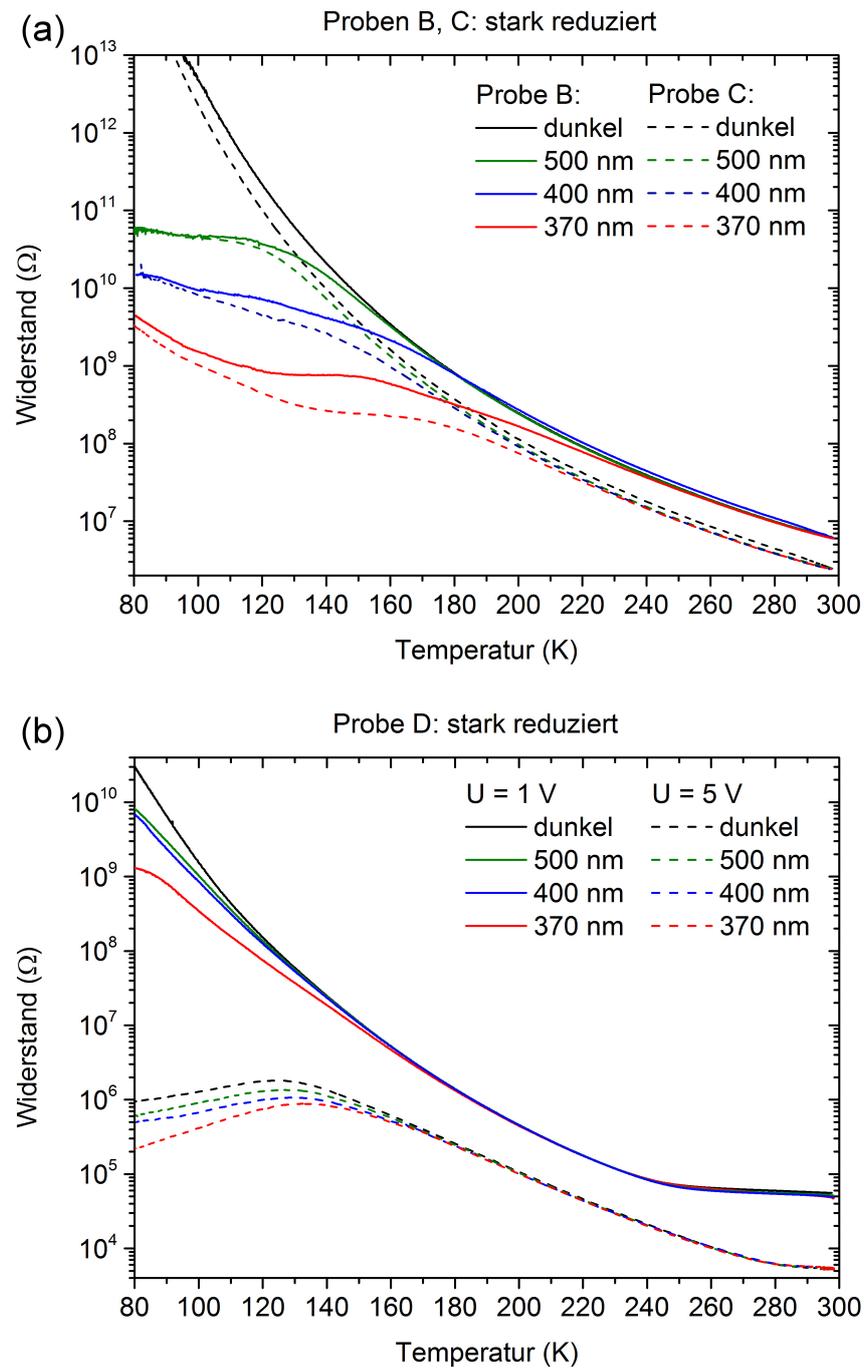


Abbildung 2.19: Temperaturverlauf des Widerstands der stark reduzierten $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Proben im abgedunkelten Zustand und unter Beleuchtung. Die Lichtintensität betrug $810 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ bei 370 nm, $750 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ bei 400 nm und $600 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ bei 500 nm. (a) Proben B und C, gemessen bei $U = 1 \text{ V}$ (b) Probe D gemessen bei $U = 1 \text{ V}$ bzw. 5 V

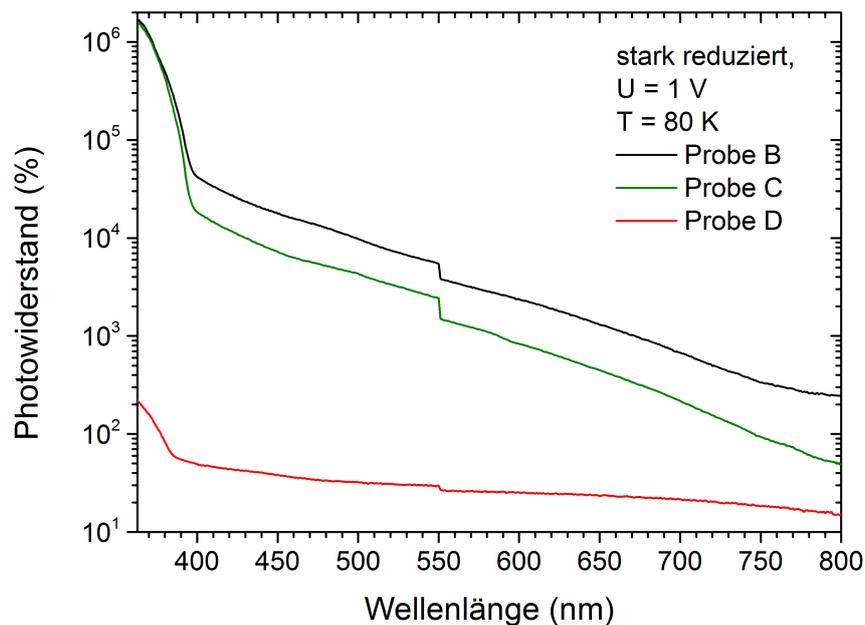


Abbildung 2.20: Photowiderstand der stark reduzierten $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Proben bei 80 K. Die Lichtintensität bei 370 nm betrug $6,8 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ und der Photonenfluss wurde für alle Wellenlängen konstant gehalten. Die Unstetigkeit bei 550 nm ist durch einen Wechsel des Monochromatorgitters bedingt.

2.5.2.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Ein unerwarteter und interessanter Effekt ist das unterschiedliche Verhalten der stark reduzierten Proben bei Variation der Messspannung. Für die Proben B und C ist der Widerstand unabhängig von der Messspannung und der Temperaturverlauf des Widerstands änderte sich nur unwesentlich bei Erhöhung der Messspannung auf bis zu 100 V. Wie Abbildung 2.21(a) entnommen werden kann, weisen diese Proben eine lineare Stromspannungskennlinie bei 300 K auf. Im abgedunkelten Zustand bei 80 K ist die I-U Kennlinie (siehe Abb. 2.21(b)) nichtlinear, wobei die Aussagekraft dieser Messung aufgrund der verschwindend kleinen Messströme eher gering ist. Die I-U Kennlinie (siehe Abb. 2.21(c)) bei 80 K unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 370 nm ist ebenfalls nichtlinear und weist eine deutliche Asymmetrie auf. Da die Proben symmetrisch kontaktiert wurden, ist eine Inhomogenität der Filme die einzige plausible Erklärung für die Asymmetrie der I-U Kennlinien.

Der Widerstand von Probe D hingegen ist stark von der verwendeten Messspannung abhängig. Der bei 5 V gemessene Widerstand ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich mindestens eine Größenordnung kleiner als der bei 1 V gemessene. Desweiteren weist der bei 5 V gemessene Temperaturverlauf des Widerstands einen Isolator-Metall-Übergang bei ca. 135 K auf und die Übergangstemperatur steigt hierbei unter Beleuchtung

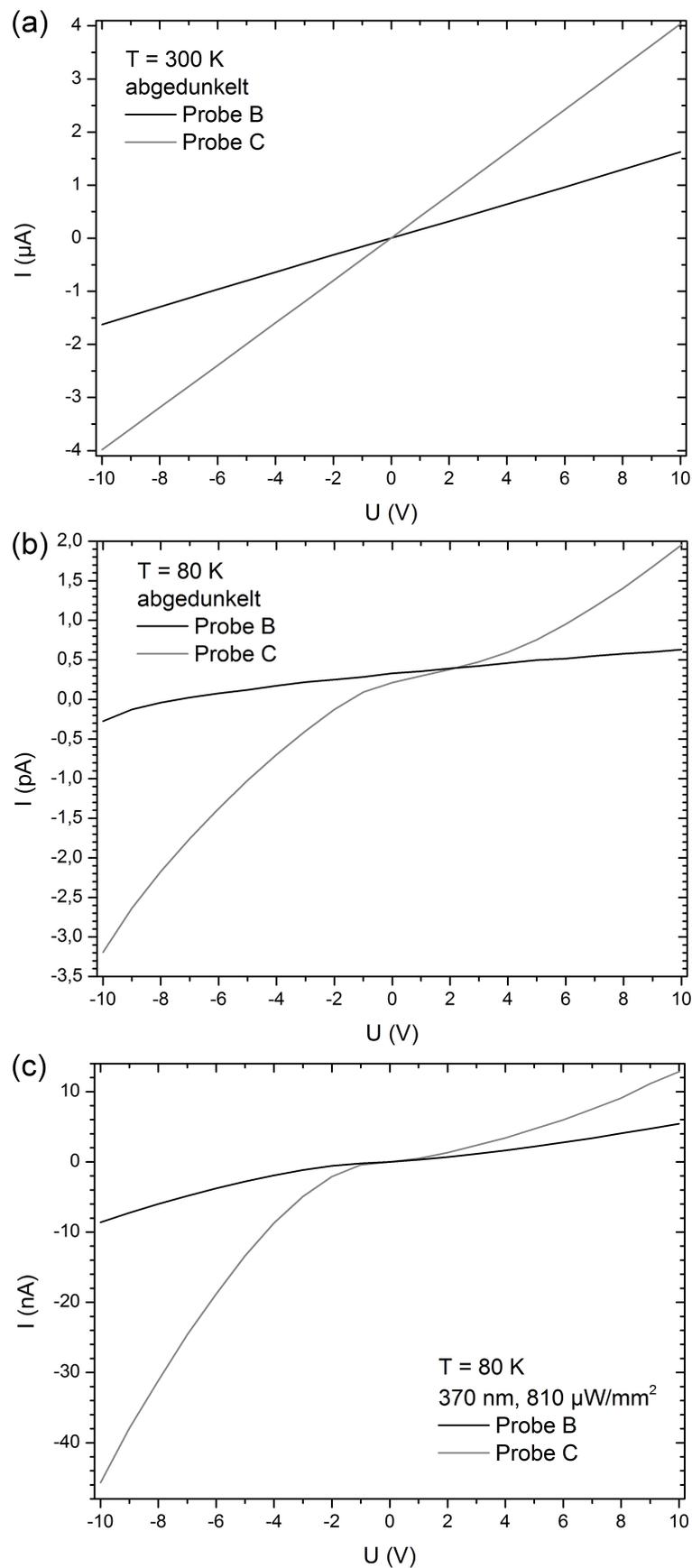


Abbildung 2.21: Stromspannungskennlinien der stark reduzierten Proben B und C: (a) im abgedunkelten Zustand bei 300 K, (b) im abgedunkelten Zustand bei 80 K, (c) unter Beleuchtung mit $810\ \mu\text{W}/\text{mm}^2$ der Wellenlänge 370 nm bei 80 K.

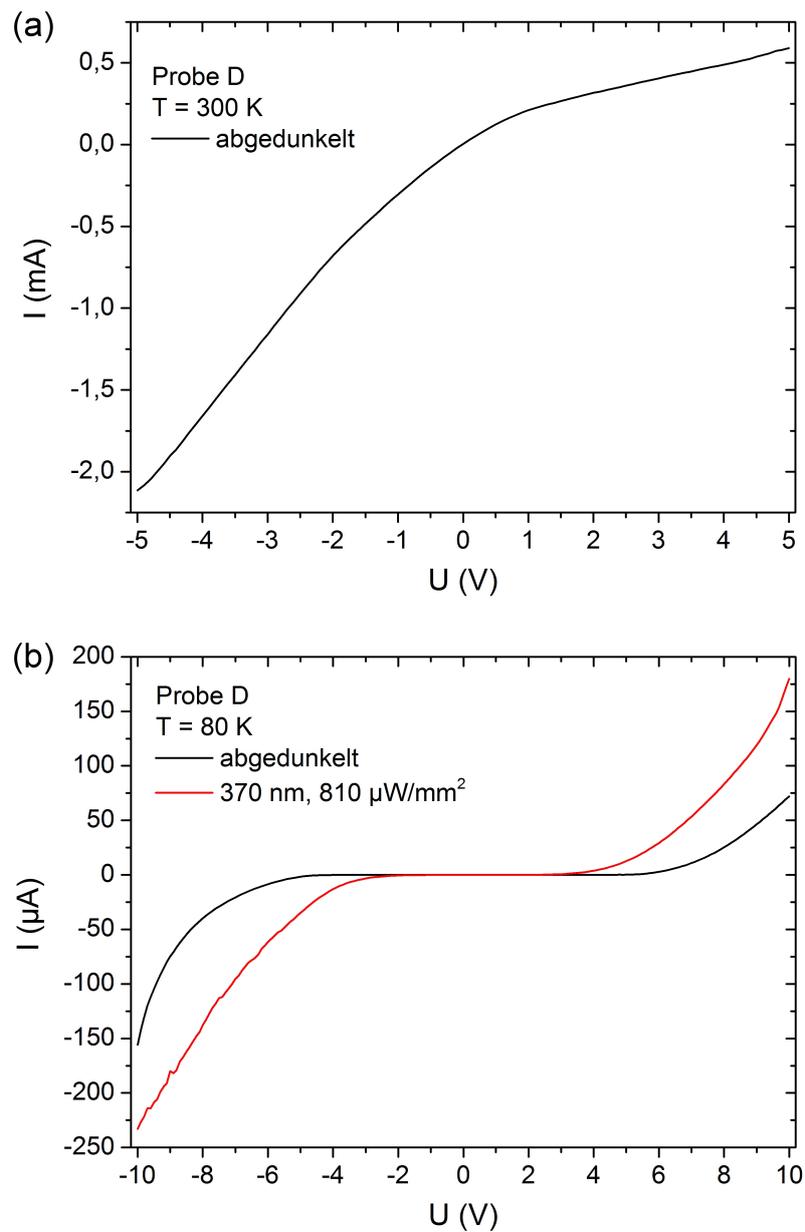


Abbildung 2.22: Stromspannungskennlinien der stark reduzierten Probe D: (a) bei 300 K, (b) bei 80 K.

(siehe Abb. 2.19(b)). Wie Abbildung 2.22 entnommen werden kann, ist die I-V Kennlinie der Probe D sowohl bei 300 K als auch bei 80 K nichtlinear und asymmetrisch.

2.5.2.3.3 Temperaturabhängigkeit des Dunkelwiderstands

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands der Proben B und C lässt sich durch das Modell des adiabatischen Polaronhoppings nur zwischen 300 K und 210 K darstellen. Die hierbei erhaltenen Polaronhoppingenergien betragen für die Probe B 281 meV und für die Probe C 228 meV. Laut Gleichung (2.30) würde dies einer Mn^{3+} Konzentration von 96% entsprechen, eine deutliche Abweichung von den mit XPS bestimmten 81%. Da XPS eine oberflächensensitive Messmethode ist, könnte die Diskrepanz der beiden Werte mit einem tatsächlichen Unterschied zwischen der Manganvalenz an der Oberfläche und im Inneren der Probe erklärt werden. D.h., die Filme sind an der Oberfläche sauerstoffärmer als im Inneren, was plausibel ist und sich mit den XAS-Messungen von WERNER et al. [205] deckt. Gleichung (2.30) kann allerdings nur unter Annahme der Äquivalenz von Mn^{2+} und Mn^{4+} bezüglich des Doppelaustauschs für die Abschätzung der Mn^{3+} Konzentration herangezogen werden. Wie in Abschnitt 2.1.3.2 erwähnt, beträgt der Radius von Mn^{2+} 0,083 nm, was wesentlich größer ist als die 0,053 nm von Mn^{4+} oder 0,065 nm von Mn^{3+} . Da aber bereits Mn^{3+} zu groß für die ideale Perowskitstruktur ist, was zu einer Verringerung des Mn-O-Mn Bindungswinkels führt, ist im Falle von Mn^{2+} von einer noch stärkeren Verringerung des Mn-O-Mn Bindungswinkels auszugehen. Von daher muss hier festgestellt werden, dass sowohl die mittels XPS gemessene, als auch die aus der Polaronenergie abgeleitete Manganvalenz nur als Abschätzung zu verstehen ist.

Eine ausführlichere Analyse der Temperaturabhängigkeit des Dunkelwiderstands ist am Beispiel der Probe C in Abbildung 2.23(a) dargestellt. Ab 210 K steigt der Widerstand mit sinkender Temperatur langsamer als es das Modell adiabatischen Polaronhoppings verlangen würde. Das MOTTSche Variable-Range-Hopping (VRH) gemäß Gleichung (2.16) ist ebenfalls nicht geeignet, da eine Auftragung des logarithmierten Widerstands gegen $T^{-1/4}$ (graue Punkte) keine Gerade ergibt. Das VRH gemäß EFROS und SHKLOVSKII mit der Temperaturabhängigkeit von R_0 aus Gleichung (2.31) beschreibt die Messdaten im gesamten Temperaturbereich sehr gut und entsprechend ergibt die Auftragung von $\ln(R/T^{9/5})$ gegen $T^{-1/2}$ (grüne Punkte) eine Gerade. Der genaue Fit unter Berücksichtigung der polaronischen Pseudobandlücke gemäß Gleichung (2.32) ergibt $\Delta_{pg} = 93$ meV und $T_{ES} = 76940$ K für die Probe C und $\Delta_{pg} = 105$ meV und $T_{ES} = 67020$ K für die Probe B. Das EFROS-SHKLOVSKII-VRH beschreibt den Transport nur, solange die Hop-

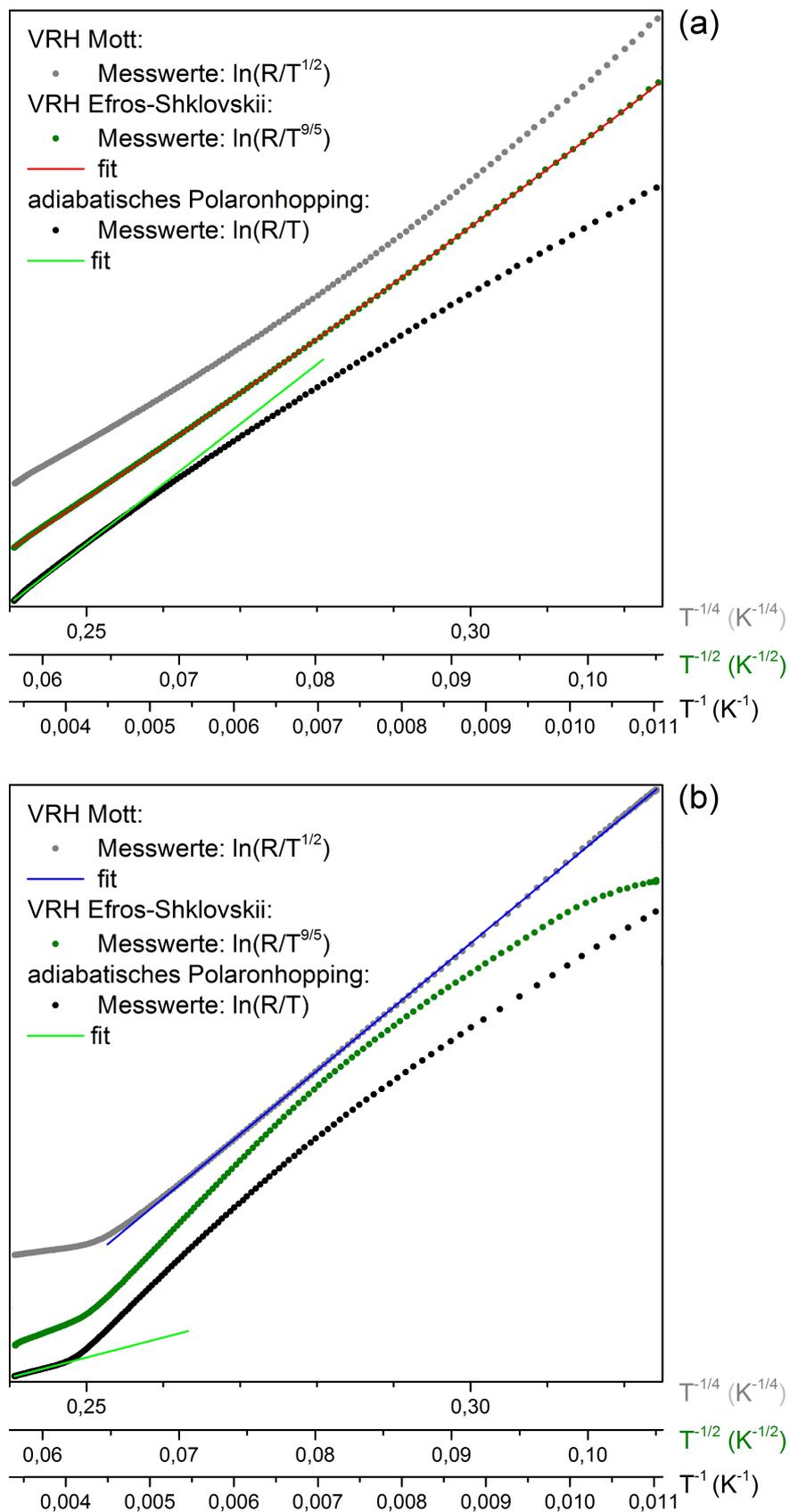


Abbildung 2.23: Auftragung des Logarithmus der gemessenen Widerstandswerte gegen T^{-1} , $T^{-1/2}$ und $T^{-1/4}$ zur Überprüfung der Anwendbarkeit des adiabatischen Polaron Hoppings oder der beiden Variable Range Hopping Modelle zur Beschreibung der Messwerte zu überprüfen: (a) stark reduzierte Probe C, abgedunkelt, $U = 1$ V (b) stark reduzierte Probe D, abgedunkelt, $U = 1$ V.

pingenergie $E_{ES}(T)$ laut Gleichung (2.22) kleiner als die Coulombblücke Δ_C ist. Da selbst bei 300 K keine signifikante Abweichung der Messwerte von den theoretischen Werten auftritt, kann die Coulombblücke als $\Delta_C \approx E_{ES}(300K) = k_B(300KT_{ES})^{1/2}$ abgeschätzt werden. Für Probe B ergäbe dies 0,38 eV und für Probe C 0,41 eV. Sowohl die polaronische Bandlücke als auch die Coulombblücke stimmen sehr gut mit den für $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ berichteten Werten [21] überein. Zur Abschätzung der Lokalisierungslänge der Elektronen gemäß Gleichung 2.21 wird noch die relative Permittivität der Probe benötigt. Der Literatur kann für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0$ bis 0,2 ein $\epsilon_r = 10$ bis 20 entnommen werden [136]. Damit ergibt sich für die Lokalisierungslänge der Ladungsträger in den Proben B und C 0,4 nm bis 0,8 nm, d.h. die Ladungsträger sind über mehrere Einheitszellen delokalisiert, wie es für magnetische Polaronen laut [31, 193] zu erwarten wäre.

Der bei $U = 1$ V im abgedunkelten Zustand gemessene Temperaturverlauf des Widerstands der Probe D ist in Abbildung 2.23(b) dargestellt. Zwischen 300 K und 260 K lassen sich die Messwerte durch das Modell des adiabatischen Polaronhoppings mit einer Hoppingenergie von 52 meV darstellen. Die Auswertung des bei $U = 5$ V aufgenommenen Temperaturverlaufs des Widerstands zwischen 300 K und 280 K liefert den etwas größeren Wert von 62 meV. Laut Gleichung (2.30) entspräche dies einer Mn^{3+} Konzentration von 68% für $U = 1$ V und 70% für $U = 5$ V. Bei Annahme einer Elektronendotierung würde dies eine Mn-Valenz von 2,68 bzw. 2,70 ergeben, was, im Gegensatz zu den Proben B und C, etwas niedriger ist als der mittels XPS bestimmte Wert von 2,83. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die hohe Defektdichte in der Probe D während des Ausheizens eine gleichmässige Diffusion des Sauerstoffs aus dem Film begünstigt und somit nicht wie bei den Proben B und C nur die Oberfläche reduziert ist.

Ab 260 K lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstands nicht durch das adiabatische Polaronhopping beschreiben. Wie Abbildung 2.23(b) entnommen werden kann, liefert hingegen das Mottsche VRH gemäß Gleichung (2.16) eine optimale Beschreibung der bei $U = 1$ V aufgenommenen Messwerte im gesamten Temperaturbereich von 260 K bis 80 K. Die Regressionsanalyse liefert eine VRH-Temperatur $T_M = 6,906 \cdot 10^8$ K. Auswertung der bei $U=5$ V gemessenen Widerstandswerte zwischen 280 K und 190 K liefert $T_M = 3,54 \cdot 10^8$ K. Laut Gleichung (2.18) beträgt die durchschnittliche Hoppingenergie bei 260 K 0,9 eV und bei 80 K 0,37 eV, was viel größer als im Fall der Proben B und C ist und mit der stärkeren Unordnung in der Probe D erklärbar ist. Da auch in dieser Probe von einer Coulombblücke von ca. 0,4 eV auszugehen ist, erklären diese großen Hoppingenergien, warum das EFROS-SHKLOVSKII-VRH keine zufriedenstellende Beschreibung der Messwerte liefert, denn dazu müsste die Coulombblücke größer als die Hoppingenergie sein. Warum

die Aktivierungsenergie bei 260 K einen solch großen Sprung von 52 meV zu 900 meV macht, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Um eine Abschätzung der Lokalisierungslänge der Ladungsträger gemäß Gleichung (2.17) vornehmen zu können, wird noch ein Wert für die Zustandsdichte an der Fermienergie benötigt. Hierfür wurde von VIRET et al. [193] folgende Formel angegeben:

$$N(E_F) = \frac{0,5x(1-x)}{V_{uc}U_H} \quad , \quad (2.54)$$

wobei $(1-x)$ die Konzentration der Mn^{3+} Ionen, V_{uc} das Volumen der Einheitszelle und $U_H = 2$ eV die Hund'sche Kopplungsenergie bezeichnet. Mit $x = 0,17$ aus den XPS-Messungen und der Gitterkonstante $c = 0,3894$ nm ergibt sich für die Zustandsdichte $N(E_F) = 5,95 \cdot 10^{26} m^{-3} eV^{-1}$ und damit für die Lokalisierungslänge der Elektronen $a = 0,09$ nm für die Messung mit $U = 1$ V und $a = 0,11$ nm für die Messung mit $U = 5$ V. Die durchschnittliche Hoppingdistanz gemäß 2.18 bei 260 K ist in beiden Fällen ca. 3,6 nm, d.h. die Elektronen sind im wesentlichen an den Mn-Ionen lokalisiert und müssen ca. 10 Gitterkonstanten weit tunneln, um einen Gitterplatz mit passender Energie zu finden.

2.5.3 Magnetwiderstand

Zur weiteren Klärung der Auswirkungen von Beleuchtung und Variation der Messspannung auf den Ladungstransport in den stark reduzierten Proben wurden diese im Flüssighelium-Kryostaten in einem größeren Temperaturbereich von 300 K bis 5 K untersucht. Aufgrund der Kopplung zwischen der magnetischen Ordnung und dem Ladungstransport in den Manganaten (siehe Abschnitt 2.1.3.5) konnten durch systematische Messungen des Magnetwiderstands als Funktion des Magnetfeldes und der Temperatur zusätzliche Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Proben erhalten werden. Aufgrund des hohen Messaufwands mussten diese Messungen auf folgende Auswahl besonders interessanter Proben beschränkt werden:

- Zur Klärung des Ursprungs des photoinduzierten Isolator-Metall-Übergangs wurde die stark reduzierte Probe C mit und ohne Beleuchtung vermessen.
- Die stark reduzierte Probe D wurde bei verschiedenen Messspannungen vermessen um den Ursprung des feldinduzierten Isolator-Metall-Übergangs zu klären.
- Die Probe C im ungeheizten Zustand und ein reduzierter $SrTiO_3$ Einkristall wurden für Referenzmessungen gewählt.

2.5.3.1 Probe C, ungeheizt

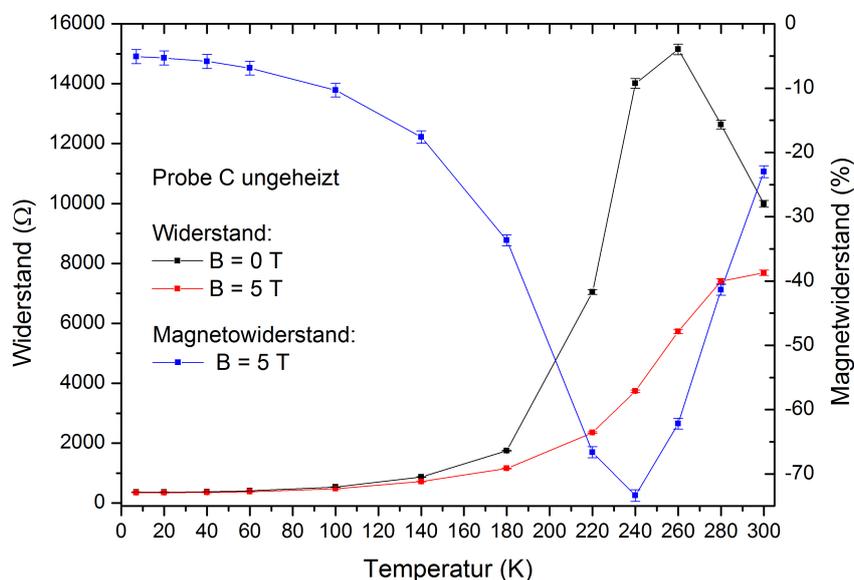


Abbildung 2.24: Probe C, ungeheizt: Temperaturabhängigkeit des Widerstands mit und ohne Magnetfeld und Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstands bei 5 T.

Als Referenz wurde zuerst der Magnetwiderstand von Probe C im ungeheizten Zustand gemessen. Wie Abbildung 2.24 entnommen werden kann, führt das Anlegen des Magnetfelds von 5 T zu einem deutlichen Absinken des Widerstands und zu einer Verschiebung des Isolator-Metall-Übergangs von 250 K zu ca. 300 K. Entsprechend ist der Magnetwiderstand im gesamten Temperaturbereich negativ und nimmt in der Nähe des Isolator-Metall-Übergangs besonders kleine Werte von bis zu -73% an.

Die Feldabhängigkeit des Magnetwiderstands für einige ausgewählte Temperaturen ist in Abbildung 2.25(a) dargestellt. Die Messwerte lassen sich hierbei sehr gut durch die Brillouin-Funktion gemäß Gleichung (2.42) darstellen, das heißt, für Temperaturen oberhalb des Isolator-Metall-Übergangs ist der Magnetwiderstand proportional zu $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$ und unterhalb der Übergangstemperatur proportional zu $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$. Der Gesamtdrehimpuls J ist bei der Anpassung der Ausgleichsfunktion an die Messdaten ein freier Parameter und gibt den Gesamtdrehimpuls der magnetischen Polaronen an. In Abbildung 2.25(b) sind die Werte von J als Funktion der Temperatur dargestellt. J nimmt in der Gegend des Isolator-Metall-Übergangs sein Maximum ein und sinkt mit tiefer werdender Temperatur ab. Bei 220 K beträgt J 192, was dem Gesamtdrehimpuls von 96 magnetisch ausgerichteten Mn^{3+} -Ionen entsprechen würde. Ein solches magnetisches Polaron würde laut Gleichung (2.41) einen Radius von 1 nm haben, was sich mit den Beobachtungen an anderen lochdotierten Manganaten deckt [198, 35].

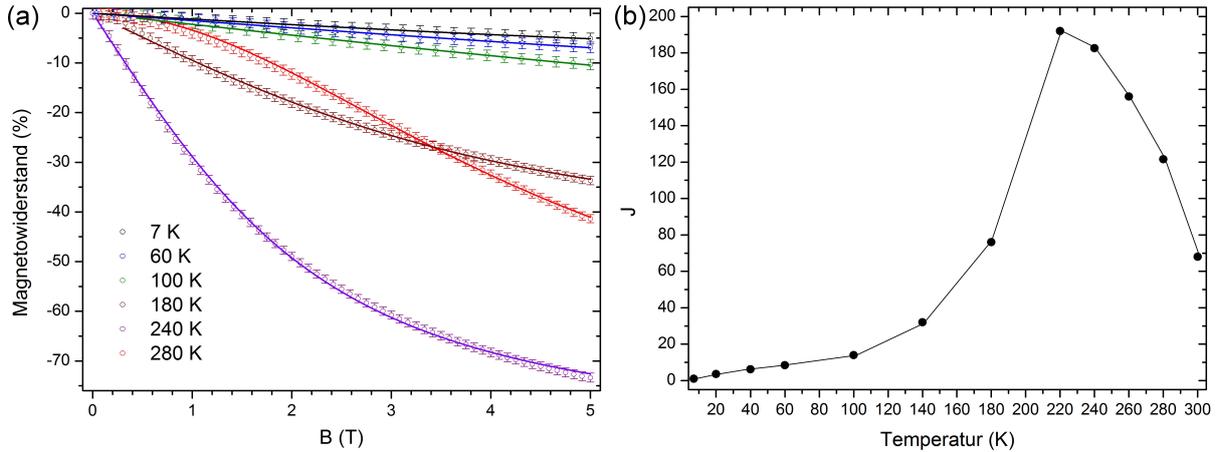


Abbildung 2.25: Probe C ungeheizt: (a) Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands bei verschiedenen Temperaturen. Die Punkte kennzeichnen Messwerte und die Linien Ausgleichsfunktionen gemäß Gleichung 2.42. (b) Aus der Regressionsanalyse gewonnener Gesamtdrehimpuls in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit des Dunkelwiderstands in der metallischen Phase lässt sich zwischen 40 K und 110 K als $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^{2,5}$ mit $\rho_0 = 3,65 \cdot 10^{-5} \Omega m$ darstellen, was ein typisches Verhalten für lochdotierte Manganate darstellt [36]. Der Wert von ρ_0 ist allerdings recht groß für einen epitaktischen Film [69], was wohl an der hohen Defektdichte durch die chemische Phasensegregation und den Sauerstoffüberschuss liegt.

2.5.3.2 Probe C, stark reduziert

In Abbildung 2.26 sind der Widerstand und Magnetwiderstand der stark reduzierten Probe C in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im abgedunkelten Zustand ist die Probe wie in den bereits vorgestellten Messungen isolierend und ab 80 K wird der Widerstand unmessbar klein. Der Magnetwiderstand ist im gesamten Temperaturbereich negativ und sinkt mit sinkender Temperatur auf bis zu -60%. Zwischen 300 K und 140 K kann die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands durch $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$ dargestellt werden (siehe Abb. 2.27(a)), wobei J mit sinkender Temperatur von 20 auf 50 ansteigt. Dies entspricht einem magnetischen Polaron mit dem Radius zwischen 0,5 nm und 0,7 nm, was sich mit der in Abschnitt 2.5.2.3 bestimmten Lokalisierungslänge der Ladungsträger von 0,4 nm bis 0,8 nm deckt. Zwischen 130 K und 110 K ließ sich der Magnetwiderstand nur durch eine Linearkombination aus $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$ und $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$ darstellen (siehe Abb. 2.27(b)). Ab 100 K lassen sich die Messdaten sehr gut durch $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$ darstellen. Ein einsetzender Übergang vom paramagnetischen zum ferromagnetischen Zustand bei 130 K, eine Koexistenz ferromagnetischer und paramagnetischer Bereiche bis

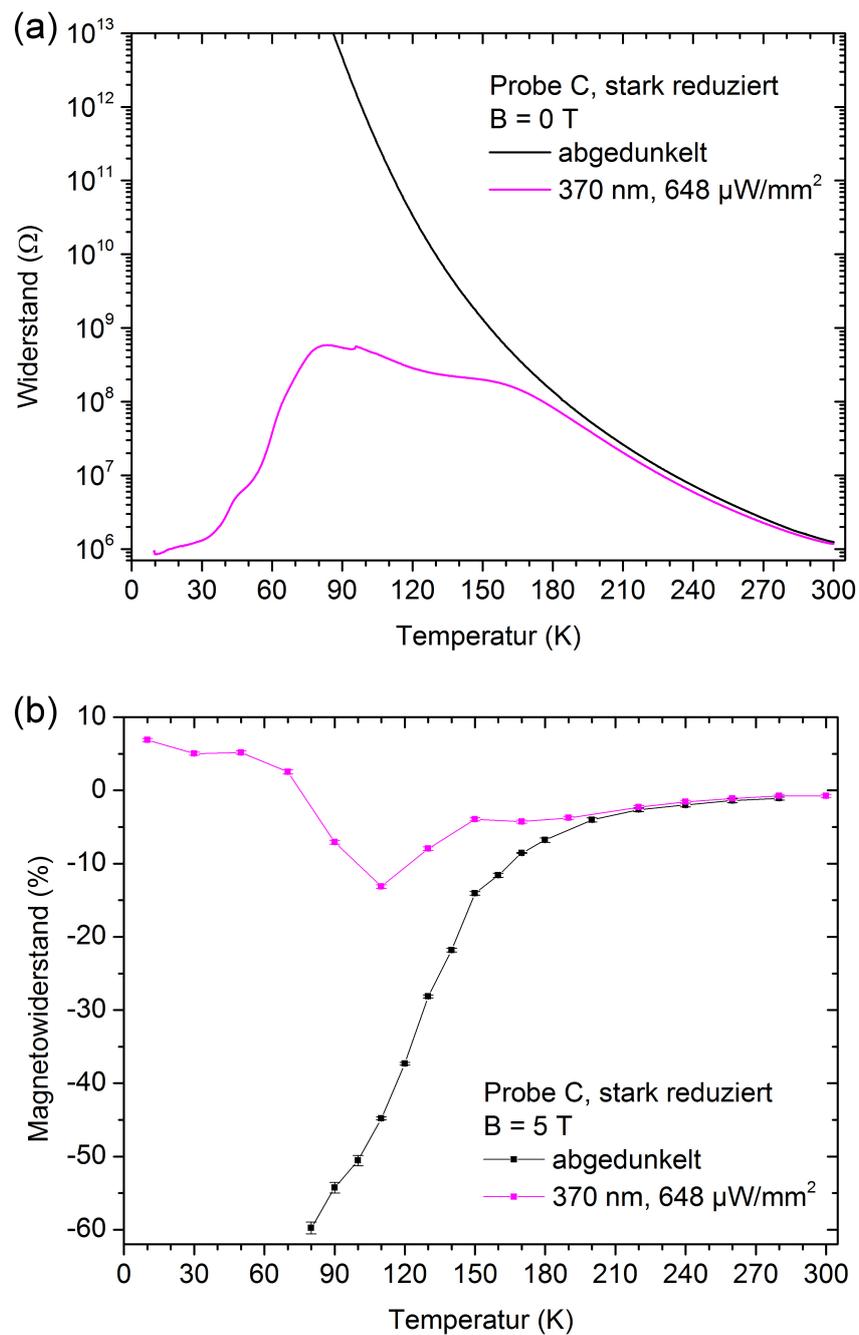


Abbildung 2.26: Probe C, stark reduziert, $U = 50$ V: (a) Widerstand mit und ohne Beleuchtung als Funktion der Temperatur ohne Magnetfeld, (b) Magnetwiderstand bei 5 T als Funktion der Temperatur mit und ohne Beleuchtung.

110 K und ferromagnetische Ordnung ab 100 K würden dieses Verhalten erklären.

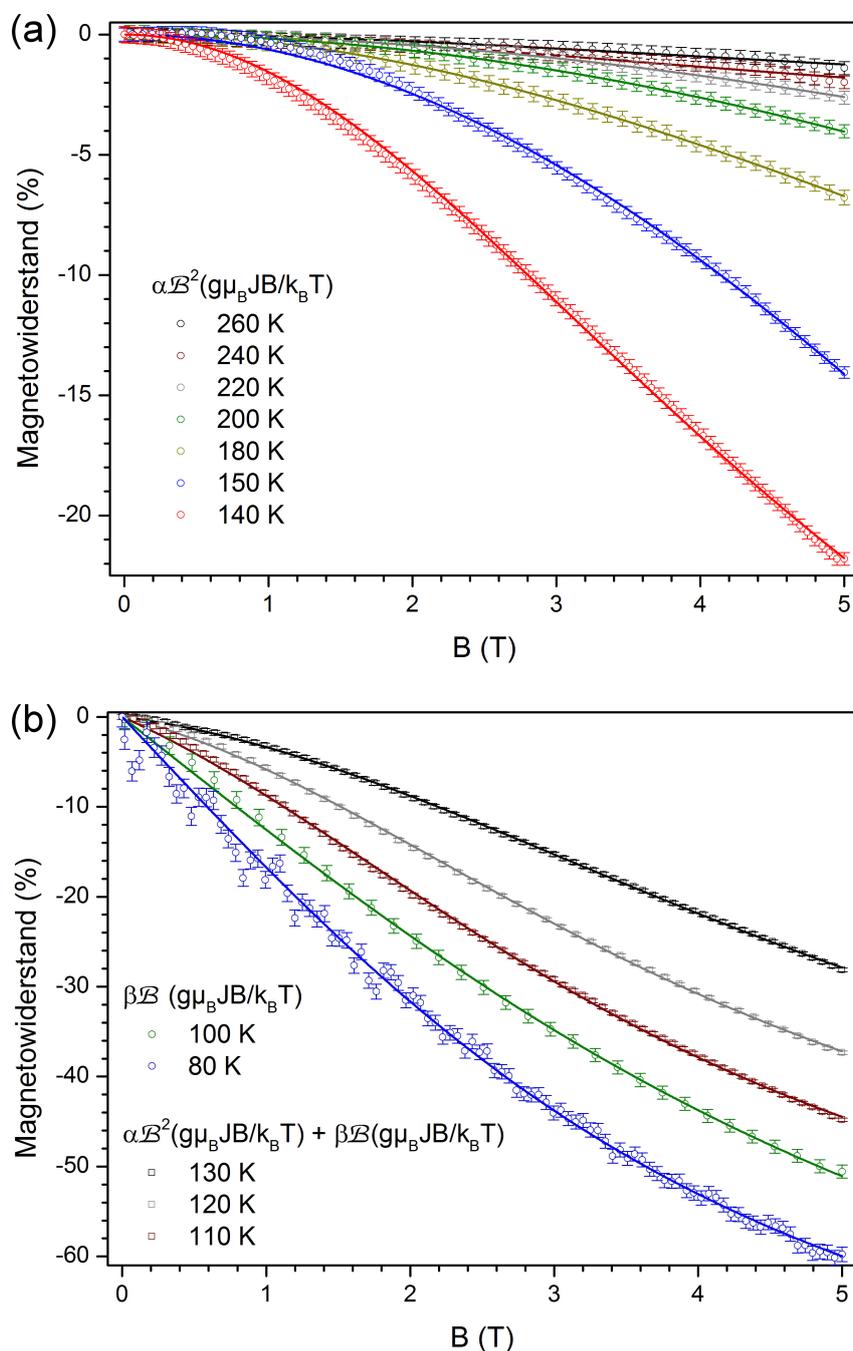


Abbildung 2.27: Probe C, stark reduziert, abgedunkelt: Abhängigkeit des Magnetwiderstands von der magnetischen Feldstärke bei: (a) 260 K bis 140 K, (b) 130 K bis 80 K.

Beleuchtung mit $648 \mu W/mm^2$ bei 370 nm (siehe Abb. 2.26) führt in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 2.5.2.3 dargestellten Ergebnissen ab ca. 200 K zu einer deutlichen Verringerung des Probenwiderstands, welcher bei 150 K ein Plateau aufweist. Ab 80 K

setzt ein starker Abfall des Widerstands ein, die Form des Temperaturverlaufs ist aber recht ungewöhnlich für einen Isolator-Metall-Übergang in Manganaten. Der Magnetwiderstand im beleuchteten Zustand nimmt bis 110 K negative Werte an und fällt mit sinkender Temperatur, ab 110 K steigt der Magnetwiderstand allerdings und nimmt ab 70 K positive Werte an. Dies ist ebenfalls sehr ungewöhnlich, denn der Magnetwiderstand in Manganaten müsste stets negativ sein und in der Nähe des Isolator-Metall-Übergangs besonders kleine Werte aufweisen.

Die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands (siehe Abb. 2.28) lässt sich zwischen 300 K und 130 K, wie im unbeleuchteten Fall, durch $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$ mit J zwischen 20 und 50 darstellen. Bei 110 K lassen sich die Messwerte nur durch eine Linearkombination aus $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$ und $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$ darstellen und bei 90 K durch $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$. Damit liegt die Curie-Temperatur im beleuchteten Zustand sogar etwas tiefer als im abgedunkelten Zustand. Dies und der positive Magnetwiderstand ab 70 K sprechen gegen die Hypothese eines durch Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem Substrat induzierten Isolator-Metall-Übergangs.

2.5.3.3 Probe D, stark reduziert

Als nächstes soll der durch die die Messspannung induzierte Isolator-Metall-Übergang in Probe D untersucht werden. Die kritische Spannung zum Herbeiführen des Isolator-Metall-Übergangs betrug bei den Messungen im Flüssighelium-Kryostaten 20 V. Der einzige Unterschied zu den Messungen im Flüssigstickstoff-Kryostaten, bei welchen ein Isolator-Metall-Übergang ab 5 V beobachtet wurde, war die veränderte Position und Größe der Silberleitlackkontakte, womit eine Inhomogenität der Probe eine plausible Erklärung für diesen Unterschied darstellt.

Wie Abbildung 2.29 entnommen werden kann, ist die Probe bei angelegter Messspannung von 5 V im gesamten Temperaturbereich isolierend und der Magnetwiderstand bei 5 T ist negativ und nimmt Werte bis zu -59% an. Die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands ist in Abbildung 2.30 dargestellt und lässt sich zwischen 300 K und 110 K durch $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$, mit J von 10 bei 300 K bis 43 bei 110 K darstellen. Zwischen 100 K bis 40 K lässt sich der Magnetwiderstand durch eine Linearkombination aus $\mathcal{B}^2(g\mu_B JB/k_B T)$ und $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$ mit J zwischen 20 und 40 und ab 20 K durch $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$ mit J= 2 darstellen. Die Curie-Temperatur kann also als 100 K abgeschätzt werden und der Radius der magnetischen Polaronen im paramagnetischen Zustand als 0,5 nm bis 0,65 nm, was deutlich größer ist als die in Abschnitt 2.5.2.3 be-

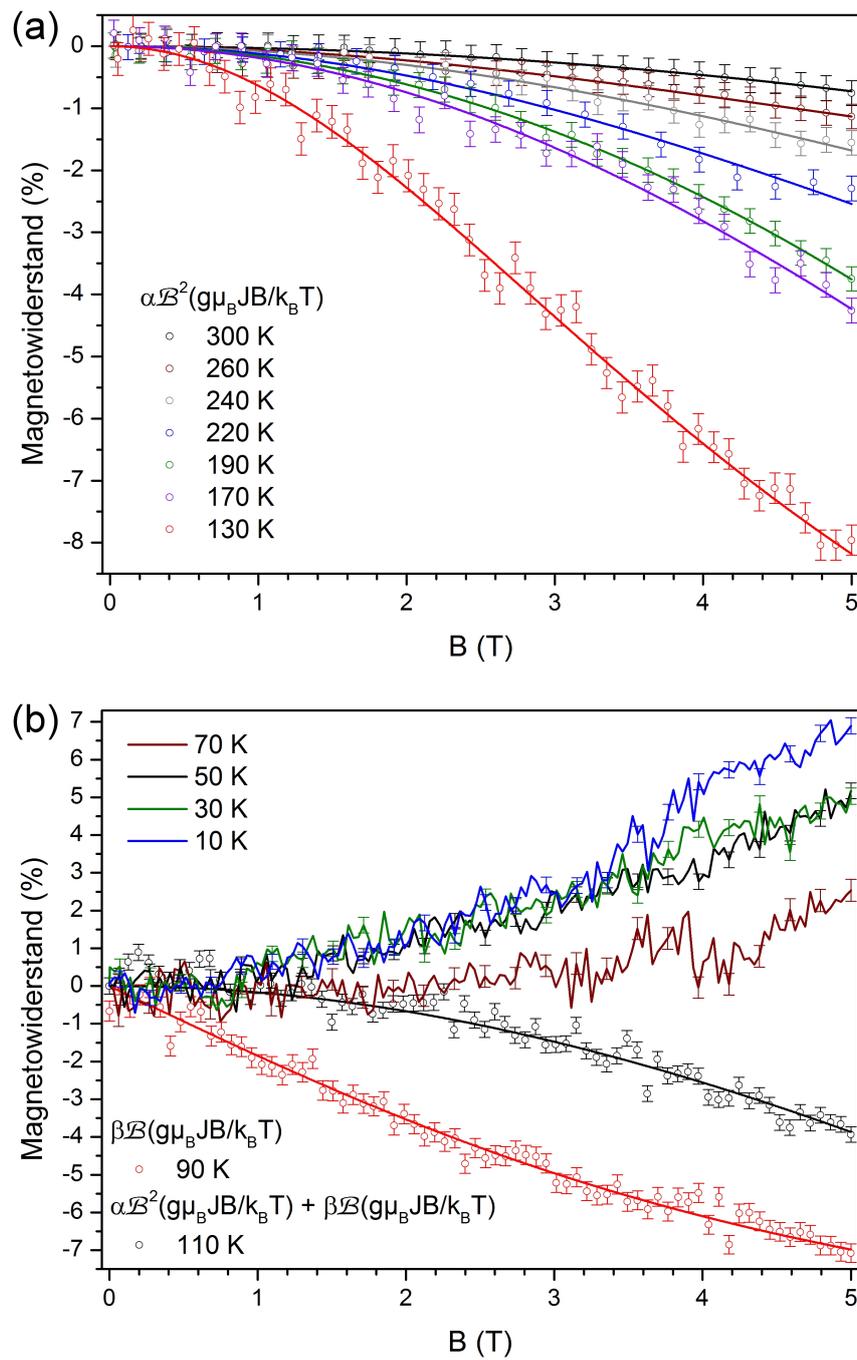


Abbildung 2.28: Probe C, stark reduziert, beleuchtet mit $648 \mu\text{W}/\text{mm}^2 @ 370 \text{ nm}$: Abhängigkeit des Magnetwiderstands von der magnetischen Feldstärke bei: (a) 300 K bis 130 K, (b) 110 K bis 10 K. Ab 70 K wechselt der Magnetwiderstand sein Vorzeichen.

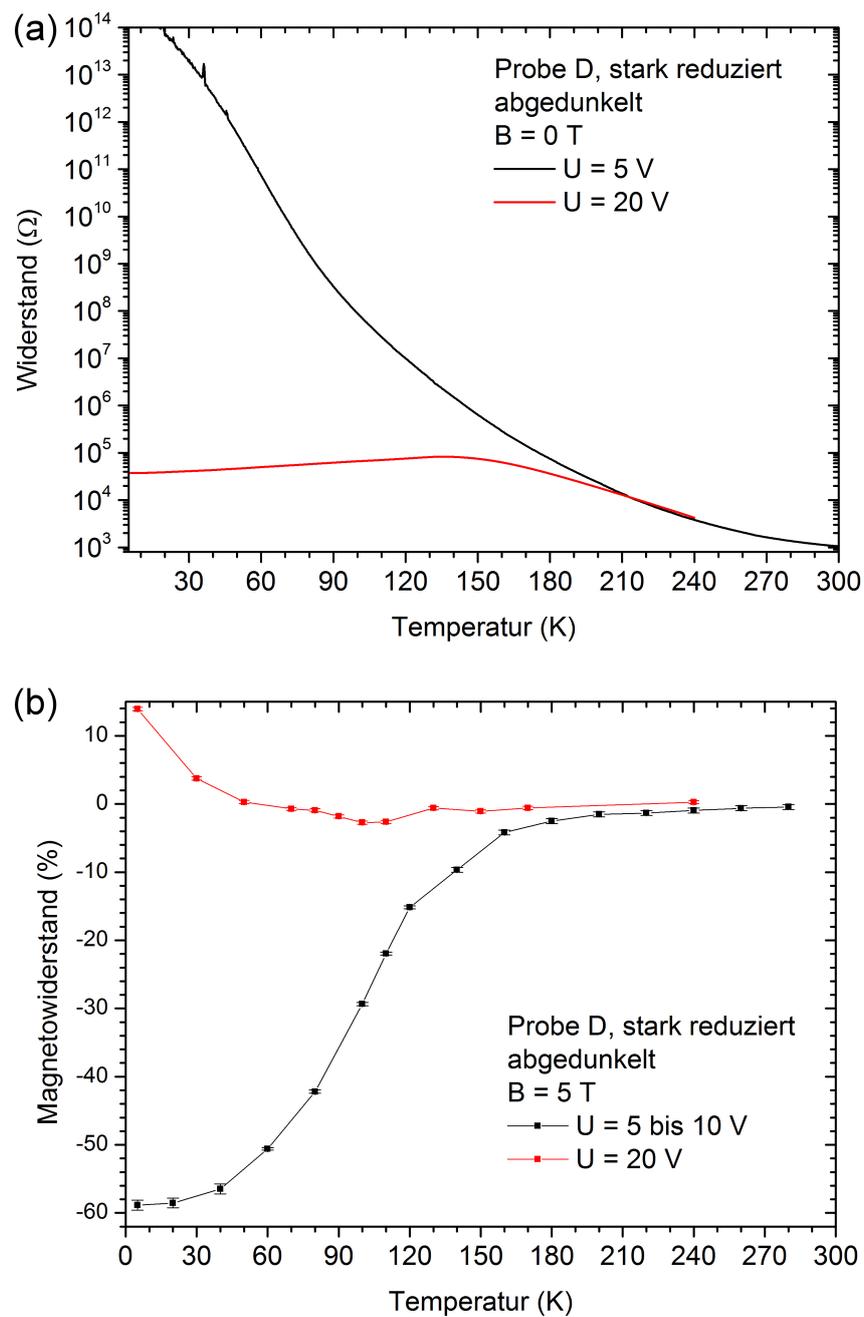


Abbildung 2.29: Probe D, stark reduziert, abgedunkelt: (a) Widerstand als Funktion der Temperatur, gemessen bei angelegten Messspannungen von 5 V und 20 V, (b) Magnetwiderstand bei 5 T als Funktion der Temperatur, gemessen bei angelegter Messspannung von 5 V bis 10 V bzw. 20 V. Der bei 20 V gemessene Magnetwiderstand wechselt ab 50 K sein Vorzeichen.

stimmte Lokalisierungslänge der Ladungsträger von ca. 0,1 nm. Dies deutet darauf, dass hier in erster Linie die durch Defekte und chemische Phasensegregation hervorgerufenen Fluktuationen des Kristallfelds und nicht die magnetische Unordnung für die Lokalisierung der Ladungsträger verantwortlich sind.

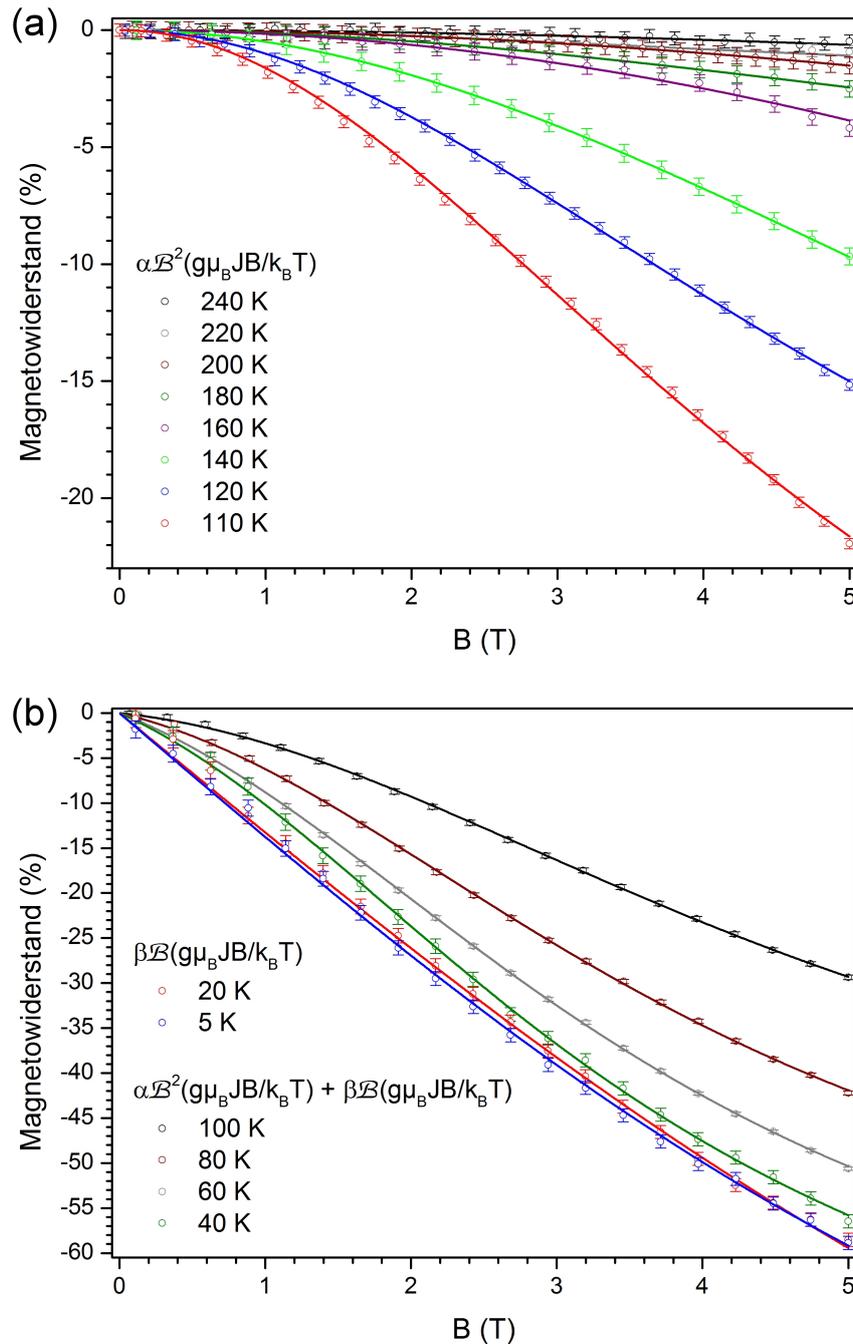


Abbildung 2.30: Probe D, stark reduziert, abgedunkelt, $U = 5$ V: Abhängigkeit des Magnetwiderstands von der magnetischen Feldstärke bei: (a) 240 K bis 110 K, (b) 100 K bis 5 K.

Der Temperaturverlauf des Widerstands bei angelegter Messspannung von 20 V (siehe Abb. 2.29) weist bei 135 K einen Isolator-Metall-Übergang auf. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands in der metallischen Phase lässt sich nicht, wie bei Manganaten üblich, durch eine T^2 - oder $T^{2,5}$ -Abhängigkeit darstellen, sondern nur durch eine $T^{1,5}$ -Abhängigkeit. Der Restwiderstand beträgt $\rho_0 = 6 \cdot 10^{-3} \Omega m$, was deutlich höher ist als in der ungeheizten Probe C. Der Magnetwiderstand ist zwischen 300 K und 70 K negativ und nicht kleiner als -2,6%. Die Magnetfeldabhängigkeit ist in diesem Temperaturbereich quadratisch in $\mathcal{B}(g\mu_B JB/k_B T)$ mit einem J von 30 bis 50, was auf einen paramagnetischen Zustand der Probe schließen lässt. Dies ist erstaunlich, da ein Isolator-Metall-Übergang in Manganaten mit ferromagnetischer Ordnung einhergehen müsste. Ab 50 K nimmt der Magnetwiderstand sogar positive Werte an und steigt mit sinkender Temperatur auf bis zu 14% bei 5 K, auch dies ist mit den etablierten Modellen des Transports in Manganaten nicht vereinbar.

In der Literatur wurde von positivem Magnetwiderstand in Manganaten einerseits in $\text{La}_{0,5}(\text{Ca}_{0,5-z}\text{Y}_z)\text{MnO}_3$ -Keramiken für hohe Temperaturen $T > 2T_C$ [112] berichtet. Eine Erklärung des Effekts wurde in der genannten Arbeit nicht angegeben und die Relevanz für die vorliegende Arbeit ist gering, da hier der positive Magnetwiderstand bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde. Andererseits wurde positiver Magnetwiderstand in auf Manganaten basierenden Dioden beobachtet. So haben MITRA et al. [123] in Tunneldioden aus $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/(\text{Nb}:\text{SrTiO}_3)$ positiven Magnetwiderstand bei Temperaturen ab 100 K beobachtet. Als mögliche Erklärung wurde die Teilfüllung des t_{2g} ↓-Bandes im $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ diskutiert. SUN et al. [175, 176] haben allerdings auch in Dioden aus reduziertem $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ oder $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ und Nb-dotiertem SrTiO_3 positiven Magnetwiderstand beobachtet, aber keine klaren Schlüsse über den Ursprung dieses Effekts ziehen können. Da in Nb-dotiertem SrTiO_3 bei 4,2 K positiver Magnetwiderstand von 0,3% [51] bis 20% [189] beobachtet wurde, könnte in den erwähnten Arbeiten das Substrat durchaus eine Rolle gespielt haben.

Durch Ausheizen im UHV bei 1223 K reduziertem SrTiO_3 weist bei 10 K ebenfalls hohen positiven Magnetwiderstand von bis zu 1000% bei 9 T auf [110]. Da die hier untersuchten Proben auf SrTiO_3 -Substraten gewachsen wurden und eine Reduktion des Substrats während der Probenpräparation nicht ausgeschlossen werden kann, wurden zur Klärung der Rolle des Substrats Referenzmessungen an ausgeheizten SrTiO_3 -Einkristallen vorgenommen.

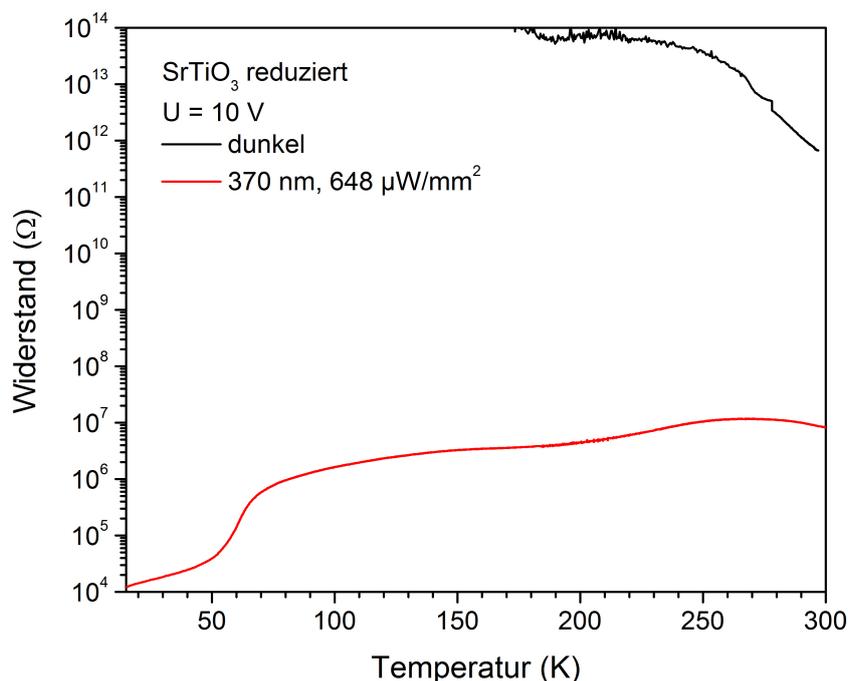


Abbildung 2.31: SrTiO₃, stark reduziert: Temperaturabhängigkeit des Widerstands in abgedunkeltem Zustand und unter Beleuchtung mit Licht der Intensität 648 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$ und Wellenlänge 370 nm.

2.5.3.4 Referenzmessung am SrTiO₃-Substrat

Für die Referenzmessung wurde ein SrTiO₃-Kristall für 2 Stunden bei 973 K im UHV ausgeheizt und anschließend genau wie die Manganatproben mit Silberleitlack kontaktiert und in den Flüssighelium-Kryostaten eingebaut. In Abbildung 2.31 ist der an dieser Probe gemessene Temperaturverlauf des Widerstands dargestellt. Im abgedunkelten Zustand ist der Widerstand sehr hoch und kann nur zwischen 300 K und 250 K zuverlässig gemessen werden. Offensichtlich ist die durch das Ausheizen erreichte Elektronenkonzentration zu gering um ein metallisches Verhalten in dem SrTiO₃-Kristall zu induzieren. Auch Messungen mit höheren Spannungen bis 100 V führen zu ähnlichen Resultaten.

Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 370 nm bei 648 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$ führt zu einem Widerstandsabfall von mindestens fünf Größenordnungen. Der Widerstand weist bei 270 K ein Maximum auf und fällt mit sinkender Temperatur. Ab 70 K setzt ein drastischer Abfall des Widerstands ein. Die Form des Temperaturverlaufs des Widerstands stimmt qualitativ mit der entsprechenden Kurve der reduzierten und beleuchteten Probe C für $T < 70$ K überein (siehe Abbildung 2.26). Desweiteren ist der Widerstand des Substrats bei diesen Temperaturen um mindestens eine Größenordnung kleiner als der von Probe C, womit der vermeintliche Isolator-Metall-Übergang in Abbildung 2.26 auf die Parallelschaltung der Widerstände des Manganatfilms und des Substrats zurückgeführt werden

kann.

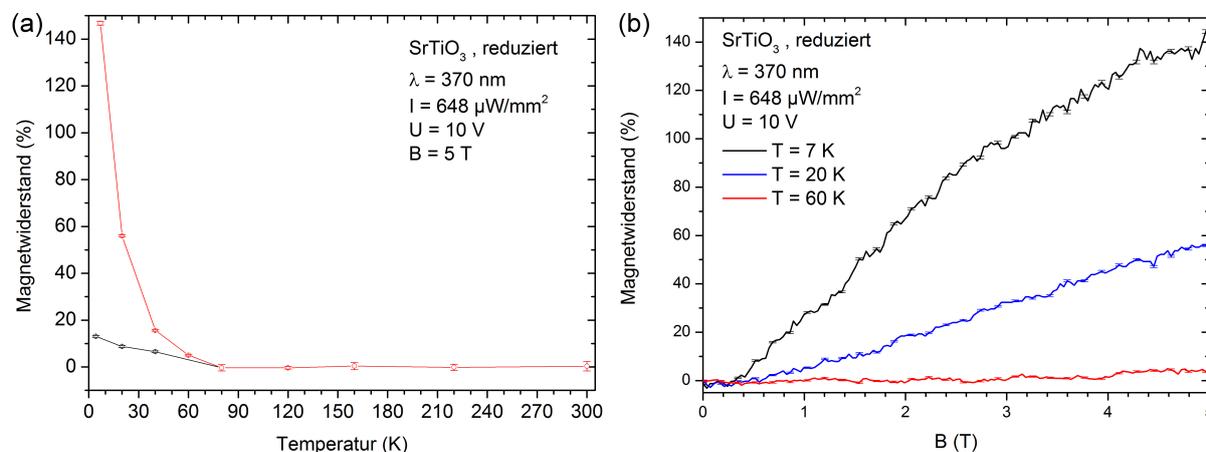


Abbildung 2.32: Magnetwiderstand von reduziertem SrTiO₃: (a) Magnetwiderstand bei 5 T in Abhängigkeit von der Temperatur. Die zwei Messreihen wurden an zwei unterschiedlichen Stellen auf der selben Probe gemessen. (b) Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands bei unterschiedlichen Temperaturen.

Der Magnetwiderstand wurde nur im beleuchteten Zustand gemessen, da der Dunkelwiderstand der Probe zu hoch war. Hierzu wurden zwei Messreihen für Kontaktierungen an zwei unterschiedlichen Stellen der Probe aufgenommen. Die Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstands bei 5 T ist in Abbildung 2.32(a) dargestellt. Ab 60 K tritt ein positiver Magnetwiderstand von 5% auf und der Wert steigt mit sinkender Temperatur auf bis zu 147%. Hierbei unterscheiden sich die Messwerte für die zwei unterschiedlichen Probenstellen deutlich voneinander, was von einer Inhomogenität der Probe zeugt. Dies ist vermutlich bedingt durch die ungleichmäßig Verteilung der Sauerstoff-Fehlstellen im Kristall durch inhomogene Sauerstoffdiffusion aus dem Kristall während des Ausheizprozesses (siehe auch Abschnitt 2.1.2). Abbildung 2.32(b) kann entnommen werden, dass der Magnetwiderstand linear von der Stärke des Magnetfeldes abhängt. Ein solches Verhalten wurde bereits für stark reduziertes SrTiO₃ in der Literatur berichtet [189, 110].

2.5.4 Diskussion

In Anbetracht der Referenzmessungen am reduzierten SrTiO₃-Kristall können der Isolator-Metall-Übergang bei 80 K und der positive Magnetwiderstand in der stark reduzierten Probe C unter Beleuchtung eindeutig auf den Ladungstransport durch das Substrat zurückgeführt werden. Der Übergang vom Manganatfilm zum SrTiO₃-Substrat stellt offensichtlich keinen ohmschen Kontakt dar, was die nicht lineare I-U-Kennlinie der Probe

bei 80 K (siehe Abbildung 2.21(c)) erklärt.

Das Plateau bei 150 K im Temperaturverlauf des Widerstands der stark reduzierten Proben B und C unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 370 nm könnte allerdings als intrinsisches Verhalten des Manganatfilms gedeutet werden. Das heißt, die Elektronenkonzentration im Film wird bei Beleuchtung durch Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem Substrat erhöht, allerdings nicht hinreichend um eine vollständige Delokalisation der Elektronen zu bewirken [164]. Der Photowiderstand oberhalb von 80 K ist somit im Einklang mit den Befunden aus Abschnitt 2.4.5. Unklar ist allerdings, warum kein Photowiderstand bei 300 K auftritt, obwohl die XPS Messungen bei 300 K für eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im Manganatfilm durch Beleuchtung sprechen. Wenn die photoinduzierte Änderung der Manganvalenz primär an der Oberfläche des Manganatfilms stattfindet, würde die Oberflächensensitivität der XPS eine mögliche Erklärung für die beobachtete Diskrepanz zwischen den XPS- und den Photowiderstandsmessungen liefern.

Bei der stark reduzierten Probe D ist die Situation komplizierter zu interpretieren. Sowohl für Manganite als auch für SrTiO_3 wurden in der Literatur elektroresistive Effekte und feldinduzierte Isolator-Metall-Übergänge berichtet. Die beobachteten Effekte lassen sich in folgende Kategorien einteilen:

1. Elektroresistiver Effekt in Manganatfilmen und Kristallen mit elektronischer Phasenseparation:
Die Probe befindet sich in einem Grenzbereich zwischen der metallischen und der isolierenden Phase und durch die Phasenseparation bilden sich ferromagnetische und metallische Cluster in dem isolierenden Kristall aus. Durch Einprägen eines hinreichend großen Stromes verbinden sich die metallischen Cluster zu einem durchgängigen Kanal, was zu einer drastischen Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Der auf diese Weise induzierte metallische Zustand kann sowohl persistent als auch transient sein [8, 38].
2. Modulation der Verarmungszone und Ladungsträgerkonzentration in auf SrTiO_3 gewachsenen Manganatfilmen durch den Feldeffekt [181].
3. Modulation der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche von SrTiO_3 durch den Feldeffekt [134].
4. Degradation des SrTiO_3 vom isolierenden in einen leitfähigen Zustand durch elektrochemische Prozesse („Resistive Switching“) [10].

Die Fälle 1 und 2 können ausgeschlossen werden, da der feldinduzierte Isolator-Metall-Übergang in Probe D keine manganattypischen Eigenschaften aufweist. So legt die Magnetfeldabhängigkeit des Magnetwiderstands nahe, dass der Isolator-Metall-Übergang nicht mit einem magnetischen Phasenübergang einhergeht und ab 50 K setzt positiver Magnetwiderstand ein, wie in stark elektronendotiertem SrTiO_3 . Der Probenwiderstand in der metallischen Phase weist auch keine manganattypische Temperaturabhängigkeit auf. Desweiteren ist der Magnetwiderstand von 300 K bis 50 K zwar negativ, aber viel schwächer ausgeprägt als in den Messungen mit geringer Messspannung (siehe Abb. 2.29(b)). Dieses Phänomen lässt sich dadurch zu erklären, dass der feldinduzierte Isolator-Metall-Übergang in dem Substrat stattfindet und der gemessene Probenwiderstand sich aus einer Parallelschaltung aus Manganatfilm- und Substratwiderstand zusammensetzt, wobei oberhalb der Übergangstemperatur der Transport durch den Manganatfilm und unterhalb der Übergangstemperatur der Transport durch das SrTiO_3 dominiert.

Die elektrochemische Degradation des Substrats würde eine persistente Veränderung des Substratwiderstands hervorrufen, welche sich erst durch Anlegen einer entgegengesetzten Spannung rückgängig machen ließe. Eine solche Beständigkeit des feldinduzierten Effekts konnte nicht beobachtet werden, so wurden z.B. in Abbildung 2.19(b) die Messkurven mit $U = 1 \text{ V}$ nach denen mit $U = 5 \text{ V}$ aufgenommen, womit nur die Modulation der Ladungsträgerkonzentration an der SrTiO_3 -Oberfläche durch den Feldeffekt als plausibleste Erklärung verbleibt. Da bei der Probenkontaktierung beide Kontakte auf dem $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Film platziert waren, handelt es sich nicht um einen klassischen Dioden- oder Feldeffektaufbau. Die Untersuchung der Oberfläche der Probe D nach Entfernen der Kontakte ergab allerdings eine mit bloßem Auge deutlich sichtbare Aufräuhung des Manganatfilms unter dem auf Potential liegenden Kontakt. Es ist also naheliegend, dass durch elektrochemische oder thermische Degradation des Manganatfilms, welche durch die Messung selbst hervorgerufen wurde, ein Kontakt direkt mit dem Substrat verbunden war und die Messungen somit an einer $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Diode erfolgten. Eine derartige Degradation des Manganatfilms samt Ausbildung einer Diode wurde in der Tat bereits in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Proben beobachtet [214, 213].

Die starke CeO_2 -Segregation in der Probe D muss eine wichtige Rolle für die Ausbildung des beobachteten Diodenaufbaus und den damit einhergehenden Feldeffekt gespielt haben, da in den weniger segregierten Proben B und C auch bei angelegter Spannung von 100 V kein solches Verhalten beobachtet wurde. Da CeO_2 ein guter Sauerstoffionenleiter ist [201], ist es naheliegend anzunehmen, dass die höhere Dichte und Größe der CeO_2 -Cluster in Probe D einerseits die Sauerstoffdiffusion aus dem Substrat während des

Ausheizens begünstigt haben und andererseits können sie auch die elektrochemische oder thermische Degradation des Manganatfilms erst ermöglicht haben.

2.6 Zusammenfassung

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurden detaillierte Untersuchungen der Manganvalenz, des elektrischen Transports und des Magnetwiderstands von Cer-dotierten Lanthanmanganatdünnfilmen mit und ohne optische Anregung vorgestellt. Cer-dotiertes Lanthanmanganat (LCeMO) ist wegen seiner potentiellen Elektronendotierung von großem Interesse für die Spintronik. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass LCeMO in Realität einen Sauerstoffüberschuss und eine damit einhergehende Lochdotierung aufweist, es aber möglich ist durch Sauerstoffentzug einen elektronendotierten Zustand zu präparieren. Solche reduzierte LCeMO-Filme weisen keinen Isolator-Metall-Übergang mehr auf und sind im gesamten Temperaturbereich isolierend. In 10 nm dicken $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filmen auf SrTiO_3 konnte eine Wiederherstellung des Isolator-Metall-Übergangs durch Beleuchtung beobachtet werden [18]. Die mikroskopischen Ursachen dieses photoinduzierten Isolator-Metall-Übergangs konnten allerdings noch nicht eindeutig geklärt werden. In dieser Arbeit wurde eine vergleichende, breit angelegte Untersuchung einer Reihe weiterer auf SrTiO_3 gewachsener LCeMO-Filme mit unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichem Grad der chemischen Phasenseparation, sowie mit variiertem Sauerstoffstöchiometrie durchgeführt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst werden.

1. Manganvalenz und Elektronendotierung

Die Messungen der Manganvalenz mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie haben ergeben, dass sich die Manganvalenz der $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Filme durch Ausheizen im Vakuum in Richtung Mn^{2+} verschieben lässt. Nach zweistündigem Ausheizen bei 700°C im Vakuum mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} mbar ergab sich hierbei sowohl für die Proben B und C, welche eine schwache CeO_2 -Segregation aufweisen, als auch für die stark segregierte Probe D eine *ähnliche Manganvalenz von ca. 2,8*, womit an einer größeren Probenauswahl bestätigt werden konnte, dass in erster Linie die Sauerstoffstöchiometrie und nicht die effektiv in das Kristallgitter eingebaute Menge der Cer-Ionen für den Valenzzustand der Manganionen in $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ verantwortlich ist.

2. Transportmodell im abgedunkelten Zustand

Im abgedunkelten Zustand konnte in den stark reduzierten Proben mit schwacher CeO_2 -Segregation zwischen 300 K und 5 K kein Isolator-Metall-Übergang gemessen werden. Dies bot die Möglichkeit, die verschiedenen in der Literatur für den Ladungstransport in der isolierenden Phase diskutierten Modelle in einem sehr großen Temperaturbereich auf Konsistenz mit den Messwerten zu überprüfen. Das Variable-Range-Hopping nach EFROS und SHKLOVSKII lieferte eine hervorragende Übereinstimmung mit den Messwerten. Gewöhnlich wurde in der Literatur dieses Modell nicht zur Beschreibung des Ladungs-

transports in den Manganaten herangezogen und der Vorzug dem geläufigeren Modell des MOTTschen Variable-Range-Hoppings gegeben. Die Ursache dafür ist, dass sich die beiden Modelle nur schwer unterscheiden lassen, wenn nur ein kleines Temperaturintervall betrachtet wird, was bei Manganaten mit einem Isolator-Metall-Übergang meistens der Fall ist. Die Auswertung ergab für die Coulombbandlücke 0,4 eV und für die polaronische Bandlücke 0,1 eV. Beide Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die für $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit Rastertunnelspektroskopie gewonnen wurden [21].

3. Ursprung des photoinduzierten Isolator-Metall-Übergangs

Der durch Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 370 nm photoinduzierte Isolator-Metall-Übergang in den stark reduzierten Proben mit schwacher CeO_2 -Segregation konnte durch Auswertung des Magnetwiderstands und Vergleich mit Referenzmessungen am reduzierten blanken SrTiO_3 eindeutig auf eine Paralleleitung durch das SrTiO_3 -Substrat zurückgeführt werden, da in beiden Fällen positiver Magnetwiderstand beobachtet wurde.

4. Feldinduzierter Isolator-Metall-Übergang

In der stark reduzierten Probe mit starker CeO_2 -Segregation wurde unerwarteterweise ein durch das elektrostatische Feld induzierter Isolator-Metall-Übergang beobachtet. Bei genauer Auswertung unter Berücksichtigung der Transporteigenschaften im Magnetfeld konnte auch dieser Isolator-Metall-Übergang auf Ladungstransport durch das SrTiO_3 Substrat zurückgeführt werden.

5. Fazit

Es konnte somit gezeigt werden, dass das elektronendotierte $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ keinen intrinsischen Isolator-Metall-Übergang aufweist. Die XPS-Messungen unter zusätzlicher simultaner Beleuchtung deuten zwar auf eine Injektion von photogenerierten Elektronen aus dem Substrat in den Manganatfilm hin, allerdings weisen die Proben bei Raumtemperatur keine Photoleitfähigkeit auf und die Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen lässt sich nicht eindeutig von der Photoleitfähigkeit des Substrats trennen.

Es kann abschließend festgestellt werden, dass im Lichte der hier vorgestellten Ergebnisse, die Rolle des SrTiO_3 -Substrats in Studien der photoinduzierten Eigenschaften von Manganatfilmen wie z.B. in [18, 19, 28, 61] kritisch hinterfragt werden muss. Untersuchungen der intrinsischen Photoleitfähigkeit der Manganate sollten unter Umständen an Filmen auf weniger photoaktiven Substraten wie z.B. LaAlO_3 oder an Volumenkristallen der Manganate durchgeführt werden.

3 Domänenwandleitfähigkeit in LiNbO_3 -Einkristallen

3.1 Motivation

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist aufgrund seiner optischen und ferroelektrischen Eigenschaften ein außerordentlich interessantes Material mit zahlreichen technologischen Anwendungsmöglichkeiten. Momentan liegen die Hauptanwendungen von LiNbO_3 im Bereich der nichtlinearen Optik. Die hierfür relevanten optischen und elektro-optischen Eigenschaften sind in der Arbeit von WEIS und GAYLORD [204] zusammengefasst. Der Brechungsindex von LiNbO_3 weist bei hohen Lichtintensitäten eine Abhängigkeit von der Lichtintensität selbst auf. Dieser so genannte photorefraktive Effekt ist einerseits nachteilig für Anwendungen in der nichtlinearen Optik, da er bei hohen Lichtintensitäten zu einer Verzerrung der Wellenfronten und einer Verringerung der Strahlqualität führt, was auch optischer Schaden oder „optical damage“ genannt wird. Andererseits lässt sich der photorefraktive Effekt aufgrund der Persistenz der photoinduzierten Brechungsindexänderungen nach einem thermischen Fixierungsprozess für die holographische Datenspeicherung nutzen. Dies stellt ebenfalls ein bedeutendes Anwendungsgebiet von LiNbO_3 dar. Für ausführliche Informationen zu diesem Thema sei auf die Referenzen [24, 25, 197] verwiesen.

In letzter Zeit erwuchs ein reges Interesse an den ferroelektrischen Eigenschaften und insbesondere den Eigenschaften der Domänenwände in LiNbO_3 . Es wurde die Möglichkeit der photoinduzierten Abscheidung von metallischen Nanostrukturen auf den Domänenwänden in LiNbO_3 und damit das Potential dieses Materials für die Bottom-Up-Assemblierung nanoskopischer Strukturen gezeigt [74, 76]. Das Verständnis der photoinduzierten elektrischen Eigenschaften der Domänenwände ist ausschlaggebend für die technische Anwendbarkeit dieser als „Ferroelektrische Lithographie“ bezeichneten Technik. Erste Untersuchungen der LiNbO_3 -Domänenwände mit der Rasterkraftmikroskopie haben eine ausgeprägte photoinduzierte Leitfähigkeit der Domänenwände gezeigt [162].

Ziel der Messungen an LiNbO_3 in dieser Arbeit war es, ein grundlegendes Verständnis der photoinduzierten elektrischen Transportphänomene in den Domänenwänden von LiNbO_3 zu gewinnen. Da eine umfassende Darstellung aller Materialeigenschaften von LiNbO_3 den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sollen im folgenden Abschnitt die Eigenschaften von LiNbO_3 nur soweit vorgestellt werden, wie es für das Verständnis der Transportphänomene vonnöten ist.

3.2 Grundlagen

3.2.1 Kristallstruktur und Ferroelektrizität

Die Struktur von LiNbO_3 geht aus der in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten ABO_3 -Perowskitstruktur hervor. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen ABO_3 -Perowskiten, sind in LiNbO_3 die Ionenradien von Li^+ und Nb^{5+} beinahe identisch [157], was zu einer starken Verkipfung und Verzerrung der Sauerstoffoktaeder führt. Die Anordnung der Sauerstoffoktaeder allein entspricht der Raumgruppe $R\bar{3}c$ [63, 64], was einer Isomorphie zur Ilmenitstruktur entspricht. Unterhalb der Curie-Temperatur, welche je nach Zusammensetzung zwischen 1140°C und 1206°C variiert [197], weist LiNbO_3 eine nicht zentrosymmetrischen Anordnung der Kationen in den Sauerstoffoktaedern auf und muss folglich zur Raumgruppe $R3c$ gezählt werden [4]. Entsprechend wird die Kristallstruktur des LiNbO_3 auch als Pseudoilmenitstruktur bezeichnet [197]. Diese Struktur lässt sich durch eine rhomboedrische oder durch eine hexagonale Einheitszelle beschreiben. Der Einfachheit halber sollen hier die hexagonalen Kristallachsen und die hexagonale Einheitszelle verwendet werden. In Abbildung 3.1(a) und (b) ist die Lage der Kristallachsen und die hexagonale Einheitszelle dargestellt. Die hexagonalen Gitterparameter a und c betragen $0,515\text{ nm}$ und $1,386\text{ nm}$ [4]. Die dreizählige Drehachse ist mit z bezeichnet. Hierbei handelt es sich um die einzige pyroelektrische Achse des Systems. Die y -Achse wird in der horizontalen Spiegelebene der Hauptdrehachse z so gewählt, dass diese ebenfalls polar ist. Die verbleibende x -Achse wird senkrecht zu z und y derart gewählt, dass ein rechtshändiges Koordinatensystem entsteht. Die x -Achse ist nicht polar [197].

In Abbildung 3.1(c) ist die Anordnung der Kationen und Sauerstoffoktaeder entlang der z -Achse dargestellt. Die Nb^{5+} - und Li^+ -Ionen sind bezüglich der Sauerstoffebenen entlang der z -Achse verschoben, so dass sich in jeder Einheitszelle ein, entlang der z -Achse ausgerichteter, elektrischer Dipol ausbildet. Die aus den einzelnen Dipolmomenten resultierende Spontanpolarisation P_S ist ebenfalls parallel zur z Achse. Da die z Achse die einzige pyroelektrische Achse ist, stehen für die Ausrichtung der dielektrischen Polarisation nur die zwei Richtungen $+z$ und $-z$ zur Verfügung. Die beiden Polarisationszustände gehen hierbei durch eine 180° -Drehung ineinander über. Unterhalb der Curie-Temperatur können sich in LiNbO_3 folglich nur Domänen mit dielektrischer Polarisation in $+z$ und $-z$ Richtung ausbilden, diese werden auch als 180° -Domänen bezeichnet und die sie trennenden Domänenwände entsprechend als 180° -Domänenwände.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich z -cut Kristalle untersucht. Hierbei handelt es sich um Proben, deren größere Begrenzungsflächen senkrecht zur z -Achse geschliffen bzw.

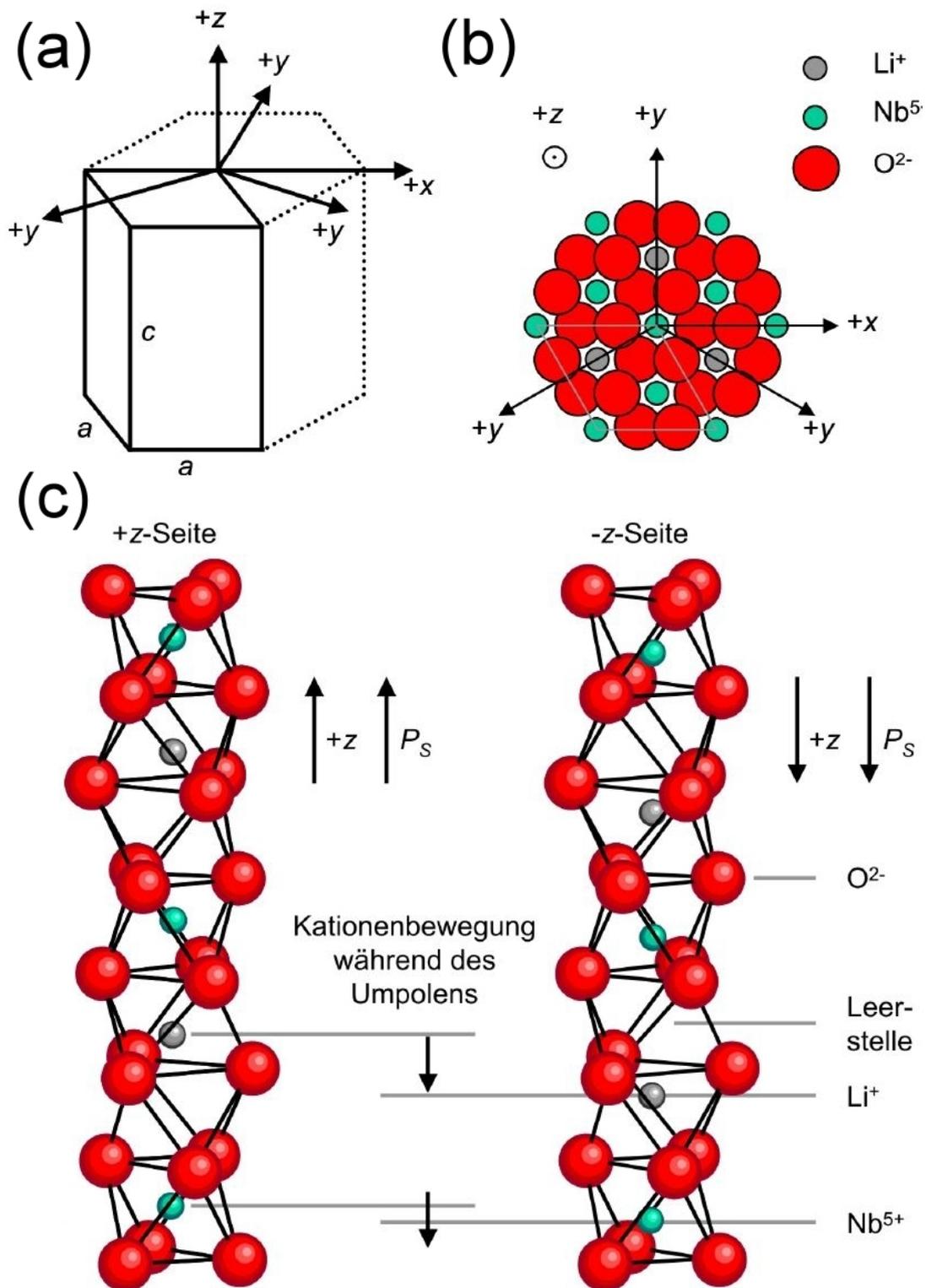


Abbildung 3.1: Primitive Einheitszelle des LiNbO_3 in der ferroelektrischen Phase. (Abbildung reproduziert aus [75])

gewachsen sind. Die möglichen Domänen in einer solchen Probe werden gemäß der geläufigen Nomenklatur als c^+ - bzw. c^- -Domänen bezeichnet, wobei die Spontanpolarisation im Fall der c^+ -Domänen parallel zur Probenflächennormale nach außen und im Fall der c^- -Domäne nach innen gerichtet ist.

Die Grenzfläche der c -Domänen zur Umgebung stellt aufgrund der Diskontinuität der Spontanpolarisation eine Divergenz des elektrischen Feldes dar. Dieser Sachverhalt kann auch als eine gebundene Oberflächenladungsdichte an der Domänenoberfläche verstanden werden. Die c^+ -Domänen weisen hierbei eine positive Oberflächenladung und die c^- -Domänen eine negative Oberflächenladung auf. Die Oberflächenladungsdichte s_O kann als Skalarprodukt der Oberflächennormale \vec{n} und der Spontanpolarisation \vec{P}_S ausgedrückt werden [75]:

$$s_O = \vec{n} \cdot \vec{P}_S \quad (3.1)$$

Für LiNbO_3 wird eine Spontanpolarisation von 62 bis 80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ angegeben [197, 67]. Zur Abschätzung der Größenordnung der Feldstärke, soll eine unendlich ausgedehnte c -Domäne betrachtet werden. Diese möge so angeordnet sein, dass ein Halbraum von der Domäne ausgefüllt ist und der andere von Vakuum. In einer solchen Anordnung gilt für die elektrische Feldstärke im Vakuum $E_V = s_O/2\epsilon_0 \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ und im Kristall, unter Berücksichtigung der statischen Dielektrizitätszahl $\epsilon_r = 30$ [197], entsprechend $E_K = s_O/2\epsilon_0\epsilon_r \approx 10^9 \text{ V/m}$. Für realistischere Geometrien würde das elektrische Feld entsprechend kleiner ausfallen, aber es ist aus dieser groben Abschätzung offensichtlich, dass dieses elektrische Feld zu einer Ladungsumverteilung und damit zu einer Abschirmung der intrinsischen Oberflächenladungsdichte und gegebenenfalls zur Domänenbildung führen wird.

Je nachdem wo die Abschirmladungen herkommen, wird zwischen externer und interner Abschirmung unterschieden. Bei der externen Abschirmung werden durch das elektrische Feld der gebundenen Polarisationsladungen geladene oder polare Teilchen aus der Umgebung angezogen und bilden eine Adsorbatschicht auf der Probenoberfläche. Bei der internen Abschirmung führt das eingebaute Feld einerseits zu einer Ausrichtung der elektrischen Dipolmomente von polaren Defekten und andererseits zu einer räumlichen Umverteilung der Ladungsträger im Kristall [12]. Für die interne Abschirmung durch die räumliche Umverteilung von Elektronen und Löchern kann das Problem im Halbleitermodell betrachtet werden. Die gebundenen Polarisationsladungen erzeugen ein elektrisches Potential und damit eine Bandverbiegung an der Domänenoberfläche. Größe und Vorzeichen der Bandverbiegung stellen sich so ein, dass hinreichend viele Abschirmladungen an der Oberfläche angereichert werden [52]. Neben der internen Abschirmung durch freie

Elektronen und Löcher findet im LiNbO_3 -Kristall auch eine Abschirmung durch Diffusion von Wasserstoff- und Lithiumionen statt. Da bei Raumtemperatur die Dichte der freien Elektronen und Löcher im LiNbO_3 sehr gering ist und die Ionendiffusion mit einer Aktivierungsenergie > 1 eV stattfindet (siehe Abschnitt 3.2.3), erfolgt die Abschirmung der gebundenen Oberflächenladung primär durch die externe Abschirmung.

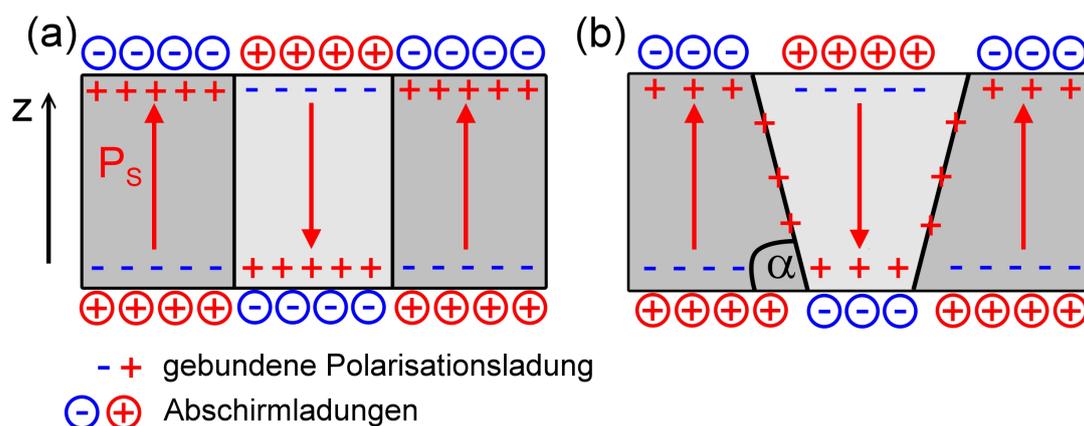


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung ungeladener (a) und geladener (b) 180° Domänenwände bei vollständiger externer Abschirmung.

Die Domänenwände in einem mehrdomänigen LiNbO_3 -Kristall können als interne Grenzflächen betrachtet werden. Energetisch optimal wäre eine Ausrichtung der Domänenwände parallel zur z-Achse. Hierbei würden die Domänenwände keine gebundenen Polarisationsladungen aufweisen [siehe Abbildung 3.2(a)]. Solche Domänenwände werden als ungeladen bezeichnet. Durch geeignete Prozessführung beim Umpolen lassen sich allerdings auch Domänen mit gegen die z-Achse verkippten Domänenwänden präparieren [107, 162]. Eine solche Domänenkonfiguration ist in Abbildung 3.2(b) skizziert. Die Domänenwand stellt somit für beide angrenzende Domänen eine Grenzfläche dar, so dass die Grenzflächenladungsdichte gemäß Gleichung 3.1 mit dem Neigungswinkel der Domänenwand gegen die z-Achse α wie folgt darstellen lässt:

$$s_{DW} = 2P_S \sin(\alpha) \quad (3.2)$$

Da derart geneigte Domänenwände eine gebundene Polarisationsladung aufweisen, werden sie auch als geladen bezeichnet. Die in Abbildung 3.2(b) dargestellte Domänenwand weist eine positive Polarisationsladung auf, solche Domänenwände werden in der Literatur auch als Head-to-Head-Domänenwände bezeichnet. Domänenwände mit negativer Polarisationsladung werden Tail-to-Tail Domänenwände genannt.

Die Breite der Domänenwände in Ferroelektrika beträgt, im Gegensatz zu den Domänen-

wänden in Ferromagneten, nur einige Einheitszellen. Messungen der Domänenwandbreite in LiNbO_3 sind im Moment nicht vorhanden. Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopiemessungen an Blei-Zirkonat-Titanat zeigen aber, dass ungeladene 180° -Domänenwände nur eine Einheitszelle (0,42 nm) breit sind und geladene 180° -Domänenwände ca. 10 Einheitszellen (4,2 nm) breit sind [89]. Entsprechende Messungen an LiNbO_3 sind dem Autor nicht bekannt, aber es ist gerechtfertigt von ähnlichen Domänenwandbreiten wie im Blei-Zirkonat-Titanat auszugehen [75].

Für die Abschirmung der gebundenen Ladung der geladenen Domänenwände kommt nur die interne Abschirmung in Frage. Modellrechnungen für Head-to-Head-Domänenwände in LiNbO_3 zeigen [47], dass es zu einer Bandverbiegung und Anhäufung von freien Elektronen an der Domänenwand kommt. Die Bandverbiegung an der Domänenwand hängt von der Polarisationsladungsdichte und damit vom Domänenwandneigungswinkel α ab. Für $\alpha = 90^\circ$ wird die Bandverbiegung mit ca. 3 V angegeben und für $\alpha = 4,5^\circ$ mit 0,4 V. Für die Breite der Raumladungszone um die Domänenwand wird ca. 20 nm angegeben.

3.2.2 Domänenwandleitfähigkeit

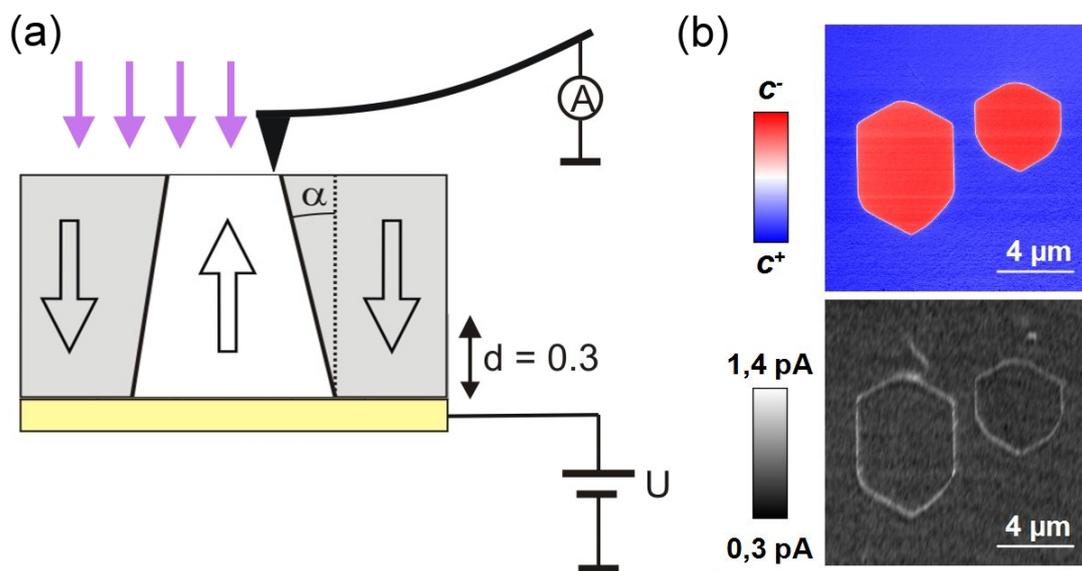


Abbildung 3.3: (a) Versuchsaufbau zur lokalen Messung der photoinduzierten Leitfähigkeit geladener Head-to-Head-Domänenwände in LiNbO_3 (b) Mit PFM gemessene Abbildung der Polarisationsrichtung (oben) und lokal mit CAFM gemessener Photostrom an der gleichen Probenstelle. (Abbildung reproduziert aus [162])

Für die geladenen Domänenwände in LiNbO_3 und anderen Ferroelektrika wurde berechnet, dass die Anhäufung der freien Abschirmladungen an der Domänenwand zu einer

Steigerung der Leitfähigkeit der Domänenwände um einige Größenordnungen im Vergleich zu der Volumenleitfähigkeit führen müsste [47]. In Dünnschichten aus ferroelektrischen Materialien wie Blei-Zirkonat-Titanat [70] oder Bismutferrit [165] konnte auch tatsächlich durch lokale Leitfähigkeitsmessung mit einem Rasterkraftmikroskop (conductive AFM) eine erhöhte Leitfähigkeit im Bereich der Domänenwände festgestellt werden. Die von SCHRÖDER et al. [162] durchgeführten, lokalen Leitfähigkeitsmessungen an geladenen Domänenwänden in LiNbO_3 -Einkristallen haben im unbeleuchteten Zustand keine erhöhte Leitfähigkeit der Domänenwände gezeigt. Durch Beleuchtung mit Licht mit Wellenlängen um 300 nm konnte allerdings eine deutliche Steigerung der Domänenwandleitfähigkeit herbeigeführt werden. Die für diese Messungen verwendete Kontaktierung und Beleuchtung der Probe ist in Abbildung 3.3(a) dargestellt. Die Beleuchtung erfolgte senkrecht auf die Probenoberfläche auf der auch mit der Rastersonde der lokale Strom gemessen wurde. Die Spannung lag an der Rückseite der Probe an. Der photoinduzierte Strom wurde durch die gesamte Probendicke geleitet. In Abbildung 3.3(b) ist im oberen Teil ein mit Piezoresponse-Kraftmikroskopie (PFM) gemessener repräsentativer Ausschnitt der Probe mit zwei c^- Domänen in einer größeren c^+ -Umgebung zu sehen. Das untere Bild zeigt den gemessenen Photostrom im selben Probenabschnitt. Es ist ersichtlich, dass der Photostrom entlang der Domänenwand deutlich höher ist als auf der Domänenfläche. Als Modell für diese photoinduzierte Domänenwandleitfähigkeit wurde eine Anreicherung von Photoelektronen an der positiv geladenen Domänenwand postuliert.

3.2.3 Intrinsische und extrinsische Defekte

LiNbO_3 -Kristalle werden für gewöhnlich mit der Czochralski-Methode aus einer Li_2O - und Nb_2O_5 -Schmelze gezogen. Da die Nb^{5+} - O^{2-} -Bindung stärker ist als die Li^+ - O^{2-} -Bindung, erfolgt das Wachstum inkongruent, d.h., es wird mehr Niob als Lithium in den Kristall eingebaut und das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der Schmelze und damit auch im Kristall verändert sich während des Prozesses. Diesem unerwünschten Effekt kann durch die Wahl eines geeigneten Konzentrationsverhältnisses $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$ in der Schmelze entgegengewirkt werden. Ein kongruentes Kristallwachstum erfolgt aus einer Schmelze bestehend aus 48,45% Li_2O und 51,55% Nb_2O_5 [137]. Derartig gewachsene Kristalle werden kongruent bezeichnet und weisen nur einen minimalen stöchiometrischen Gradienten auf. Allerdings weisen solche Kristalle einen erheblichen Lithium-Mangel auf. Der geringe Größenunterschied zwischen den Li^+ und Nb^{5+} Ionen ermöglicht aber, dass ein Teil der Niob-Ionen auf Lithiumplätze eingebaut wird. Solche Defekte sollen im Folgenden als $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ oder, gemäß der Kröger-Vink-Notation, als $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ bezeichnet werden. Da die Wertigkeiten der Li^+ und Nb^{5+} Ionen nicht übereinstimmen, muss die Ladungsneutralität

im Kristall durch den Einbau von Fehlstellen, im Folgenden als V'_{Li} oder $V^{5'}_{Nb}$ bezeichnet, realisiert werden. Für die konkrete Realisierung der Ladungskompensation wurden in der Literatur hauptsächlich folgende Modelle diskutiert:

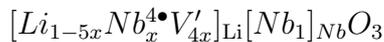
1. **Niob-Fehlstellen Modell:** [3]

Um die überschüssige positive Ladung der $Nb^{4\bullet}_{Li}$ Defekte zu kompensieren, werden pro 5 $Nb^{4\bullet}_{Li}$ Defekte 4 $V^{5'}_{Nb}$ Defekte eingebaut, so dass folgende Komposition entsteht:



2. **Lithium-Fehlstellen Modell:**[39, 40, 41, 109]

Die Ladungskompensation erfolgt ausschließlich über den Einbau von Lithium-Fehlstellen, wobei jeder $Nb^{4\bullet}_{Li}$ Defekt durch 4 V'_{Li} Defekte kompensiert wird, so dass folgende Komposition entsteht:



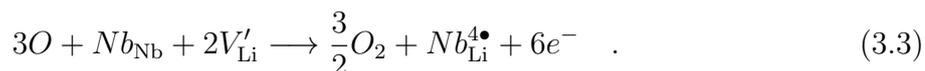
Da manche experimentelle Befunde sich am ehesten durch das Vorhandensein von Lithium- und Niob-Fehlstellen erklären lassen, wurden auch kompliziertere Modelle mit beiden Fehlstellensorten vorgeschlagen [1, 2]. Für die Zwecke dieser Arbeit ist es allerdings hinreichend, sich nur auf das gängigere Lithium-Fehlstellen Modell zu beschränken.

In kongruentem $LiNbO_3$ gilt für das Verhältnis der Ionenkonzentrationen: $[Li]/[Nb] = 0,94$, was im Lithium-Fehlstellen-Modell einem Anteil von 1,2% Nb^{5+}_{Li} -Defekten und 4,8% Lithium-Fehlstellen entspricht. Die hohe Defektdichte hat erhebliche Auswirkungen auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit in kongruentem $LiNbO_3$. Die $Nb^{4\bullet}_{Li}$ -Defekte wirken hierbei als Fallenzustände für Elektronen und die V'_{Li} -Defekte als Fallenzustände für Löcher.

Insbesondere die $Nb^{4\bullet}_{Li}$ -Defekte sind oftmals unerwünscht, da diese tiefe Fallenzustände für Elektronen darstellen und somit die Photoleitfähigkeit des Materials verringern. Die damit einhergehende Verstärkung des photorefraktiven Effekts [197] führt bei hohen Lichtintensitäten zu optischem Schaden (optical damage), was für Anwendungen in der nichtlinearen Optik von Nachteil ist. Die Konzentration der $Nb^{4\bullet}_{Li}$ -Defekte kann entweder durch aufwändige Verfahren zur Herstellung von stöchiometrischem $LiNbO_3$ [56, 102] oder durch Zugabe von MgO zur Schmelze, aus welcher der Kristall gezogen wird, reduziert werden. Im zweiten Fall werden die Mg^{2+} -Ionen auf Lithium-Plätze eingebaut und ersetzen hierbei die $Nb^{4\bullet}_{Li}$ -Defekte und zum Teil auch die Lithium-Ionen. Die zweiwertigen Magnesium-Ionen auf den Lithium-Plätzen stellen einen einfach positiv geladenen Mg^{\bullet}_{Li} -Defekt dar, dessen überschüssige positive Ladung durch Lithium-Fehlstellen kompensiert wird. Wenn die Magnesiumkonzentration den Grenzwert von ca. 5 mol% Mg erreicht, werden alle

$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Defekte verdrängt und die Komposition nimmt im Lithium-Fehlstellen-Modell folgende Gestalt an: $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,05}\text{V}_{0,05}]_{\text{Li}}[\text{Nb}_1]_{\text{Nb}}\text{O}_3$. Der Wegfall der $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Fallenzustände geht mit einer Erhöhung der Photoleitfähigkeit bzw. der Mobilität der Photoelektronen um mehrere Größenordnungen einher [197]. Bei weiterer Erhöhung der Magnesiumkonzentration werden Mg^{2+} -Ionen auf Niobplätze eingebaut [85, 54]. Hierbei wird die positive Relativladung der $\text{Mg}_{\text{Li}}^{\bullet}$ -Defekte zunehmend durch die negative Relativladung der $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3'}$ -Defekte kompensiert und damit die Lithium-Fehlstellen verdrängt [85]. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die im Vergleich zu Li^+ -Ionen höhere Ladung der Mg^{2+} -Ionen stets kompensiert wird und somit keine Elektronendotierung stattfindet. Alternativ zu Magnesium kann auch Zink, Indium, Scandium, Hafnium oder Zirkonium verwendet werden, wobei die Grenzwertkonzentration für die einzelnen Ionen etwas unterschiedliche Werte annimmt [197]. Die aufgezählten Dotanden weisen im gesamten Transmissionsbereich des LiNbO_3 von 4 bis $0,35 \mu\text{m}$ keine meßbare optische Absorption auf [197] und verschieben mit steigender Konzentration der Dotierung die UV-Absorptionskante des kongruenten LiNbO_3 von 320 nm in Richtung 300 nm.

Eine Elektronendotierung kann in LiNbO_3 , wie in vielen anderen komplexen Oxiden, durch Ausheizen in reduzierender Atmosphäre herbeigeführt werden. Im Unterschied zu perowskitartigen Oxiden wie SrTiO_3 erfolgt dies aber nicht durch die Einführung von Sauerstoff-Fehlstellen, sondern hauptsächlich gemäß folgender Reaktionsgleichung [172] (unter Verwendung der Kröger-Vink Notation):



Das heißt, 3 Sauerstoffatome aus der Oberflächenschicht verlassen den Kristall und ein Niob-Ion wird auf eine Lithium-Fehlstelle umverteilt. Die überschüssigen Elektronen verbleiben im Kristall und können von den Nb_{Li} -Defekten eingefangen werden. Sauerstoff-Fehlstellen werden bei solchen Ausheizverfahren nur in vernachlässigbarer Menge gebildet [41, 109, 157]. Allerdings können größere Mengen von Sauerstoff-Fehlstellen durch spezielle Behandlungen wie Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen [79] oder durch Festkörperelektrolyse bei 600°C [22] gebildet werden.

Dotanden zur Erzeugung einer Lochdotierung in LiNbO_3 sind momentan nicht bekannt, so dass Löcher nur durch optische Anregung erzeugt werden können. Für die optische Anregung von freien Ladungsträgern mit Photonenenergien unterhalb der Bandlücke spielen Verunreinigungen oder gezielte Dotierungen mit Übergangsmetallen wie Fe, Cr, Cu und Mn-Ionen eine wesentliche Rolle [197]. Hier soll nur die Dotierung mit Eisen betrach-

tet werden, da es einen typischen Vertreter dieser Dotanden-Klasse darstellt und auch in nominell undotierten Proben stets als prozessbedingte Verunreinigung von einigen ppm vorhanden ist [135, 178]. Eisen wird vorzugsweise auf Lithium-Plätze eingebaut und kann die Valenzen Fe²⁺ und Fe³⁺ annehmen [41, 157, 197]. Der Fe_{Li}³⁺-Defekt wirkt hierbei als tiefer Elektronenfallenzustand in der Mitte der Bandlücke und Fe_{Li}²⁺ entsprechend als thermisch oder optisch anregbarer Donator. Die thermische Anregungsenergie wird mit 1,1 bis 1,8 eV und die optische Anregungsenergie als ca. 2,6 eV angegeben [157, 215]. Das Verhältnis der Konzentrationen von Fe²⁺ und Fe³⁺ hängt hierbei von dem Fermi-niveau und damit vom Reduktionszustand oder den Beleuchtungsbedingungen ab. Im abgedunkelten Zustand wird in LiNbO₃ für gewöhnlich ein Konzentrationsverhältnis von [Fe²⁺]/[Fe³⁺] = 0,1 bis 0,2 beobachtet [197]. Bei gleichzeitiger Dotierung mit Eisen und den optischen schadenreduzierenden Ionen wie Magnesium oberhalb der jeweiligen Grenzwertkonzentration werden Eisenionen zunehmend auch auf Niob-Plätze eingebaut [84, 178, 195, 196]. Der Einfangquerschnitt für Photoelektronen beträgt für Fe_{Nb}³⁺ $1,3 \cdot 10^{-20} m^2$, was zwei Größenordnungen kleiner ist als der $1,3 \cdot 10^{-18} m^2$ große Einfangquerschnitt von Fe_{Li}³⁺ [60]. Dies stellt eine weitere Erklärung für die Erhöhung der Photoleitfähigkeit von LiNbO₃ durch Dotierung mit Magnesium oberhalb der Grenzwertkonzentration dar.

Ein weiterer extrinsischer Defekt sind Wasserstoff-Ionen bzw. Protonen welche in LiNbO₃ stets als Verunreinigung auf Zwischengitterplätzen vorhanden sind. Der Wasserstoffgehalt lässt sich z.B. durch Ausheizen der LiNbO₃-Probe in H₂O-Atmosphäre erhöhen [157, 197]. Die Dunkelleitfähigkeit bei Temperaturen ab 400 K wird im wesentlichen durch den thermisch aktivierten Protonentransport bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt hierbei 1 bis 1,5 eV [197, 209].

3.2.4 Ladungstransport und Polaronen in LiNbO₃

Im Folgenden sollen die Eigenarten des Ladungstransports im Volumen des LiNbO₃ vorgestellt werden. Hierzu kann LiNbO₃ als Halbleiter mit einer großen Bandlücke betrachtet werden. Ab initio DFT-Rechnungen der Bandstruktur zeigen, dass das Valenzband von den O-2p-Orbitalen gebildet wird und das Leitungsband von den Nb-4d-Orbitalen. Leitungs- und Valenzband sind durch eine 5,37 eV große indirekte Bandlücke getrennt [160]. Messungen der spektralen Abhängigkeit der optischen Absorption von LiNbO₃ zeigen, bedingt durch exzitonische Effekte und lokale Fluktuationen des Kristallfelds, eine breite optische Absorptionskante bei Photonenenergien unterhalb der indirekten Bandlücke. So wurde von REDFIELD et al. [145] bei Raumtemperatur ein Absorptionskoeffizient von 33 cm⁻¹ für kongruentes LiNbO₃ bereits bei 3,9 eV bzw. 318 nm und für stöchiometrisches

LiNbO₃ bei 4,02 eV bzw. 308 nm gemessen. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Absorptionskante gemäß der Urbach-Regel [127, 190] zu kleineren und bei tieferen Temperaturen zu höheren Photonenenergien.

In Anbetracht der Größe der Bandlücke kann thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband ausgeschlossen werden. Entsprechend stehen für den Ladungstransport in undotiertem LiNbO₃ nur thermisch angeregte Elektronen aus den Fe²⁺-Verunreinigungen, Protonen und Lithium-Ionen zur Verfügung. Die Aktivierungsenergie für die Anregung der Elektronen aus dem Fe²⁺ in das Leitungsband wird mit 1,1 bis 1,8 eV angegeben [11, 197, 215] und die Aktivierungsenergie für die Protonendiffusion beträgt 1 bis 1,5 eV [197, 209], weshalb diese Prozesse erst ab 400 K signifikant zum Transport beitragen. Bei Temperaturen ab 1000 K kommt noch die thermisch aktivierte Lithium-Ionen Diffusion mit einer Aktivierungsenergie von 2 bis 2,5 eV [197, 209] hinzu. Das hat zur Folge, dass die Leitfähigkeit von undotiertem und leicht dotiertem LiNbO₃ im abgedunkelten Zustand bei Raumtemperatur extrem gering ausfällt und nur indirekt bestimmt werden kann. So konnte durch Messung der Zerfallszeit von in LiNbO₃ geschriebenen Hologrammen bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 10⁻¹⁵ bis 10⁻¹⁸ Ω⁻¹cm⁻¹ bestimmt werden [197, 209].

Um bei Temperaturen unterhalb von 400 K einen messbaren Ladungstransport zu erreichen, müssen also als erstes freie Ladungsträger erzeugt werden. Wie in Abschnitt 3.2.3 bereits angesprochen, kann dies durch Reduktion [132] oder durch photonische Anregung geschehen. Die für die photonische Anregung in Frage kommenden Prozesse sind auf der linken Hälfte von Abbildung 3.4 zusammengestellt. Bei den einzelnen Prozessen handelt es sich um:

1. Anregung von Elektronen aus den Fe²⁺-Ionen in das Leitungsband:

Der Fe²⁺-Defekt weist ein breites Absorptionsband (1,5 eV bis 3,5 eV) auf, welches um die Photonenenergie von 2,6 eV zentriert ist [157, 154]. Bei dieser Anregung entsteht ein freies Elektron im Leitungsband und ein Fe³⁺-Defekt.

2. Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in Fe³⁺-Defekte:

Bei dieser Anregung entsteht ein freies Loch im Valenzband und ein Fe²⁺-Defekt. Hierfür wird eine Photonenenergie von 3,1 eV benötigt [157].

3. Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband:

Ab einer Photonenenergie von ca. 4 eV wird eine Anregung von Elektron-Lochpaaren möglich [145].

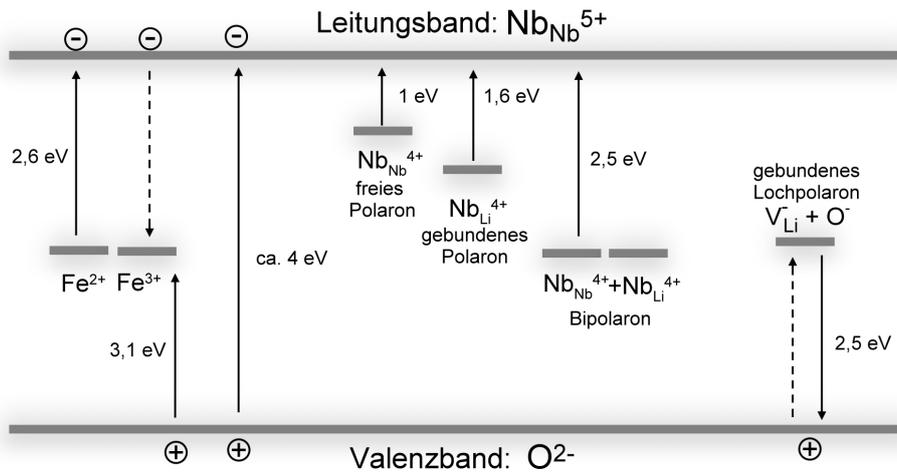


Abbildung 3.4: Polaronische und Eisen-Zustände in der LiNbO_3 -Bandlücke. Die für photonische Anregung benötigten Energien sind als durchgezogene Pfeile eingetragen.

Aufgrund der starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung bilden die freien Ladungsträger in LiNbO_3 kleine Polaronen. Diese kleinen Polaronen unterliegen dann einem Polaronhopping-Transport mit thermisch aktivierter Mobilität wie er in Abschnitt 2.1.3.4.2 erläutert wurde. Die Situation in LiNbO_3 ist allerdings recht komplex, da in diesem Material verschiedene Arten kleiner Polaronen vorkommen. Diese sind auf der rechten Seite der Abbildung 3.2.3 zusammengefasst und sollen im Folgenden kurz erläutert werden:

1. Freie Polaronen: $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$

Bei den kleinen freien Polaronen handelt es sich um Elektronen, die an regulären Niobionen lokalisiert sind. Die freien Polaronen weisen ein optisches Absorptionsband bei 1 eV auf [48, 157, 155], was einer Polaronbindungsenergie von $E_p = 0,5$ eV entspricht [129]. Da in LiNbO_3 für gewöhnlich nichtadiabatisches Polaronhopping beobachtet wird [155], entspräche dies gemäß Gleichung (2.24) einer Aktivierungsenergie der Mobilität von $E_h = 0,25$ eV. Bei Messungen der AC-Leitfähigkeit wurden für die Mobilität auch Aktivierungsenergien von 0,16 eV [106] und 0,17 eV [212] gemessen.

2. Gebundene Polaronen: $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$

Bei den gebundenen kleinen Polaronen handelt es sich um Elektronen die an den $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ -Defekten lokalisiert sind. Hier kommt zu der polaronischen Bindungsenergie von $E_p = 0,5$ eV noch ein zusätzliches Defektpotential von $E_D = 0,6$ eV [48] hinzu, wodurch das optische Absorptionsband der gebundenen Polaronen bei 1,6 eV liegt [157]. Für den Ladungstransport muss neben der Polaronbindungsenergie auch das Defektpotential in der Aktivierungsenergie der Mobilität berücksichtigt werden, was zu einer Aktivierungsenergie von $E_h = E_p/2 + E_D/2 = 0,55$ eV führt.

3. **Bipolaronen:** Nb_{Nb}⁴⁺ + Nb_{Li}⁴⁺

Bei Bipolaronen handelt es sich um zwei Elektronen, die sich einen polaronischen Potentialtopf teilen. Im LiNbO₃ befinden sich die beiden Elektronen des Bipolarons an benachbarten Nb_{Nb}⁴⁺- und Nb_{Li}⁴⁺-Plätzen. Das optische Absorptionsband der Bipolaronen weist ein Maximum bei 2,5 eV auf. Die Bipolaronen sind instabil gegen thermische Dissoziation in zwei freie Nb_{Nb}⁴⁺-Polaronen. Die thermische Aktivierungsenergie für diesen Zerfall beträgt 0,27 eV [155].

4. **Gebundene Lochpolaronen:** O⁻ + V_{Li}

Optisch angeregte Löcher im Valenzband werden an Sauerstoffionen lokalisiert, die sich in der Nähe von Lithium-Fehlstellen befinden. Für das Maximum des optischen Absorptionsbandes der Lochpolaronen werden Werte von 2,4 bis 2,6 eV angegeben [7, 103, 117, 153, 155, 156]. Die Polaronbindungsenergie beträgt entsprechend $E_p = 1,2$ bis 1,3 eV und die Aktivierungsenergie für die Mobilität ca. 0,6 eV.

5. **Freie Lochpolaronen/ Freie Löcher:**

Durch Dotierung des LiNbO₃ mit Mg, Zn, In etc. oberhalb der jeweiligen Grenzwertkonzentration lässt sich die Konzentration der V_{Li} drastisch reduzieren oder vollständig eliminieren. In Abwesenheit von Lithium-Fehlstellen müssten optisch angeregte Löcher im Valenzband als freie Löcher oder als freie kleine Lochpolaronen mit höherer Mobilität zum Ladungstransport beitragen. Entsprechend wurde ein starker Anstieg der Photoleitfähigkeit und sogar ein Übergang von Elektronenleitung zur Lochleitung durch Dotierung mit Konzentrationen oberhalb von 7% Mg, Zn oder In beobachtet [37, 196, 202]. Explizite Angaben zu Bindungsenergie oder optischen Eigenschaften der freien Lochpolaronen sind dem Autor nicht bekannt.

Die Leitfähigkeit des LiNbO₃ kann somit durch eine Summe der einzelnen polaronischen Beiträge wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \sigma(T) = & eN_{FP}(T)\mu_{FP}(T) + eN_{GP}(T)\mu_{GP}(T) + eN_{BP}(T)\mu_{BP}(T) \\ & + eN_{GL}(T)\mu_{GL}(T) + eN_{FL}(T)\mu_{FL}(T) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Hierbei bezeichnen $N_{FP}\mu_{FP}$, $N_{GP}\mu_{GP}$, $N_{BP}\mu_{BP}$, $N_{GL}\mu_{GL}$ und $N_{FL}\mu_{FL}$ jeweils die Produkte aus Dichte und Mobilität der freien Elektronpolaronen, der gebundenen Elektronpolaronen, der Bipolaronen, der gebundenen Lochpolaronen und der freien Lochpolaronen/Löcher. Dieser Ausdruck ist recht kompliziert und soll kurz erläutert und passend zu dem in dieser Arbeit untersuchten Material vereinfacht werden. Zuerst soll die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Polaronendichten diskutiert werden.

Im abgedunkelten Zustand weist das System eine konstante durch Reduktion eingebrachte Elektronendichte n_d auf. Im thermischen Gleichgewicht werden diese Elektronen in den einzelnen polaronischen Zuständen vorliegen, so dass gilt:

$$n_d = N_{FP}^d(T) + N_{GP}^d(T) + N_{BP}^d(T) \quad (3.5)$$

Die Verteilung der Elektronen auf die einzelnen polaronischen Zustände bei einer bestimmten Temperatur T kann gemäß den Gesetzen der Thermodynamik berechnet werden. Für die detaillierte Berechnung und Diskussion dieses Sachverhalts sei an dieser Stelle auf den Übersichtsartikel von SCHIRMER et al. verwiesen [155]. Hier soll es für das qualitative Verständnis genügen, die aus der Theorie folgenden Dichten als Funktion der Temperatur in Abbildung 3.5 zu betrachten. Bei tiefen Temperaturen liegen die meisten Elektronen im energetisch tiefsten Zustand als Bipolaronen vor. Mit steigender Temperatur werden die Bipolaronen zunehmend instabil und ab 250 K liegt ein merklicher Teil der Elektronen als gebundene Polaronen vor. Mit weiter steigender Temperatur treten ab 500 K auch zunehmend Elektronen als freie Polaronen auf.

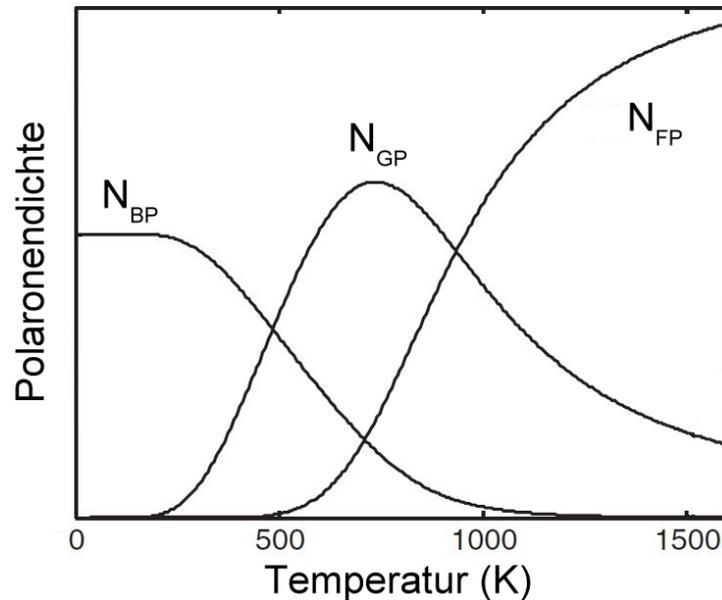


Abbildung 3.5: Theoretisch berechnete Temperaturabhängigkeit der einzelnen Elektronenpolaronendichten in reduziertem und undotiertem LiNbO_3 . N_{BP} bezeichnet die Dichte der Bipolaronen, N_{GP} die Dichte der gebundenen Polaronen und N_{FP} die Dichte der freien Polaronen. (Abbildung reproduziert aus [155])

Durch geeignete Beleuchtung werden in dem System zusätzlich Photoelektronen angeregt, deren Dichte mit n_{ph} bezeichnet sei. Hier soll die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband diskutiert werden, so dass neben den Photoelek-

tronen auch eine gleich große Dichte von Löchern $p_{ph} = n_{ph}$ entsteht. Die optisch in das Leitungsband angeregten Elektronen führen zuerst als große Polaronen einen kohärenten Bandtransport aus und thermalisieren nach ca. 10^{-13} s zu kleinen Nb_{Nb}⁴⁺-Polaronen [27, 150]. Über die Dynamik der Thermalisation der photoinduzierten freien Löcher zu Lochpolaronen sind dem Autor keine Studien bekannt, so dass hierzu keine definitiven Aussagen getroffen werden können. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Bildung der Lochpolaronen nur unwesentlich langsamer abläuft, als im Fall der Elektronpolaronen. Da die Thermalisierung der freien Ladungsträger zu Polaronen auf einer derart kurzen Zeitskala erfolgt, genügt es, wenn für den Ladungstransport nur die Dichten der photoinduzierten Polaronen betrachtet werden.

Da die photoinduzierte Dichte der freien Polaronen einen höheren Wert aufweist als im thermischen Gleichgewicht ohne Beleuchtung, findet ein Übergang dieser zu gebundenen Polaronen und Bipolaronen statt. Desweiteren findet auch ein Einfang durch Fe³⁺-Defekte statt. Die Rekombination mit den Lochpolaronen kann aus einem der Zwischenzustände oder auch direkt erfolgen. Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur, welche in LiNbO₃ als 300 K bis 600 K angegeben wird [62, 138, 210], findet der Übergang der Elektronen von einem energetisch höheren zu einem energetisch tieferen polaronischen Zustand hauptsächlich strahlungslos durch Multiphononen Prozesse statt. Die Lebensdauer τ weist hierbei ein thermisch aktiviertes Verhalten auf und kann wie folgt dargestellt werden [130, 141]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_r}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer bei Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur ist wesentlich schwächer und soll hier vernachlässigt werden. Es existieren einige experimentelle Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer von photoinduzierten Polaronen in LiNbO₃. So zeigten Messungen an mittels UV- oder Röntgenstrahlung aus dem Valenzband angeregten Lochpolaronen in kupferdotiertem kongruentem LiNbO₃ eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer unterhalb von 280 K und thermisch aktiviertes Verhalten oberhalb von 280 K, mit $E_r = 0,54$ eV und $\tau_0 = 2$ ns [7]. Für photoinduzierte Lochpolaronen in magnesiumdotiertem kongruentem LiNbO₃ wurde zwischen 277 K und 360 K $E_r = 0,65$ eV und $\tau_0 = 0,3$ ns gemessen [221]. Für optisch aus Fe²⁺-Defekten angeregte freie Elektronpolaronen wurde $E_r = 0,36$ eV und $\tau_0 = 11$ ps und für gebundene Polaronen $E_r = 0,39$ eV und $\tau_0 = 3$ ps gemessen [78].

Nun soll die Temperaturabhängigkeit der polaronischen Leitfähigkeit abgeschätzt werden. Der Übersichtlichkeit halber und wegen des Bezugs zu den in dieser Arbeit durch-

geführten Messungen, soll dies am Beispiel von kongruentem und mit 5% Magnesium dotiertem LiNbO_3 bei optischer Interbandanregung geschehen. Durch die Magnesiumdotierung existieren in diesem Fall keine $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Defekte und damit auch keine gebundenen Polaronen und Bipolaronen. Die Anzahl der Elektronpolaronen im abgedunkelten Zustand kann ebenfalls vernachlässigt werden, da diese nur in reduzierten Kristallen in relevanter Menge vorhanden sind. Aufgrund der hohen Lithium-Fehlstellen-Konzentration dürften alle Löcher als gebundene Lochpolaronen vorliegen. Bei konstanter Beleuchtung wird mit einer Generationsrate G_{ph} eine gleich große Anzahl von Elektronen und Löchern angeregt. Im stationären Fall kann die photoinduzierte Dichte der Polaronen als $N_i^{ph}(T) = G \cdot \tau_i(T)$ abgeschätzt werden. Damit ergibt sich für die Photoleitfähigkeit:

$$\sigma(T) = \frac{eG}{T^{3/2}} \cdot \begin{cases} \tau_0^{FP} \mu_0^{FP} \exp\left(-\frac{E_h^{FP} - E_r^{FP}}{k_B T}\right) + \tau_0^{GL} \mu_0^{GL} \exp\left(-\frac{E_h^{GL} - E_r^{GL}}{k_B T}\right) & \text{für } T > \Theta_D \\ \tau_0^{FP} \mu_0^{FP} \exp\left(-\frac{E_h^{FP}}{k_B T}\right) + \tau_0^{GL} \mu_0^{GL} \exp\left(-\frac{E_h^{GL}}{k_B T}\right) & \text{für } \Theta_D > T > \frac{\Theta_D}{2} \end{cases} \quad (3.7)$$

Da LiNbO_3 eine hohe intrinsische und extrinsische Defektdichte aufweist, kann es durchaus als ungeordneter Festkörper betrachtet werden, womit für Temperaturen unterhalb von $\Theta_D/2$ das Modell von SCHNAKENBERG [161] angewandt werden kann. Die Mobilität kann dann durch die Gleichungen (2.27) und (2.28) beschrieben werden, was im wesentlichen mit einer Verringerung der Hoppingenergie bei Temperaturen unterhalb von $\Theta_D/2$ verbunden ist.

Da die Hoppingenergie der gebundenen Lochpolaronen mit $E_h^{GL} = 0,6$ eV mehr als doppelt so groß ist wie die Hoppingenergie der freien Elektronpolaronen $E_h^{FP} = 0,25$ eV, ist davon auszugehen, dass die gebundenen Lochpolaronen nicht wesentlich zum Ladungstransport beitragen.

3.2.5 Photogenerierte Ladungsträgerdichte bei konstanter Beleuchtung

Um einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Intensität der Beleuchtung und der daraus resultierenden Dichte der photogenerierten Ladungsträger und damit der Photoleitfähigkeit zu erhalten, müssen die Ratengleichungen für die Generation und Rekombination der Ladungsträger betrachtet werden. Im Folgenden sollen die Ratengleichungen für die typischen Gegebenheiten in photorefraktiven Materialien wie LiNbO_3 vorgestellt werden. Die Diskussion der Ratengleichungen soll in Anlehnung an den Übersichtsartikel von K. BUSE [24] und unter der vereinfachenden Annahme einer homogenen Beleuchtung

und eines homogenen Mediums erfolgen.

3.2.5.1 Direkte Anregung und Rekombination zwischen den Bändern

Im einfachsten Fall der direkten optischen Anregung der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband und einer direkten Rekombination ergibt sich für die Elektronendichte folgende Gleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = S_{dir} \frac{\lambda}{hc} I + G_{dir} - R_{dir} np \quad . \quad (3.8)$$

Hierbei bezeichnet I die Lichtintensität, $\frac{hc}{\lambda}$ die Photonenenergie, S_{dir} den Koeffizienten für die direkte Band-Band-Anregung, G_{dir} die thermische Generationsrate für die Band-Band-Anregung und R_{dir} die Rate für die direkte Elektron-Loch-Rekombination. Die Dichte der Elektronen n und der Löcher p setzt sich folgendermaßen aus den jeweiligen Dichten im abgedunkelten Zustand n_d, p_d und den photogenerierten Ladungsträgerdichten n_{ph}, p_{ph} zusammen:

$$n = n_d + n_{ph} \quad , \quad (3.9)$$

$$p = p_d + p_{ph} \quad . \quad (3.10)$$

Im Fall von nicht reduziertem LiNbO_3 können die thermische Generationsrate und die Ladungsträgerdichten im abgedunkelten Zustand vernachlässigt werden und Gleichung (3.8) vereinfacht sich zu:

$$\frac{\partial n_{ph}}{\partial t} = S_{dir} \frac{\lambda}{hc} I - R_{dir} n_{ph} p_{ph} \quad . \quad (3.11)$$

Bei direkter optischer Anregung über die Bandlücke gilt für die photogenerierten Ladungsträgerdichten:

$$n_{ph} = p_{ph} \quad , \quad (3.12)$$

womit sich die Ratengleichung im stationären Fall vereinfachen lässt zu:

$$\frac{\partial n_{ph}}{\partial t} = 0 = S_{dir} \frac{\lambda}{hc} I - R_{dir} n_{ph}^2 \quad , \quad (3.13)$$

woraus sich die photogenerierte Ladungsträgerdichte wie folgt ergibt:

$$n_{ph} = \left(\frac{S_{dir} \lambda}{R_{dir} hc} I \right)^{1/2} \quad . \quad (3.14)$$

Für die Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit ergibt sich somit:

$$\sigma_{ph} \propto I^{1/2} \quad . \quad (3.15)$$

3.2.5.2 Rekombination über eine tiefe Störstelle: Das Ein-Zentrum-Modell

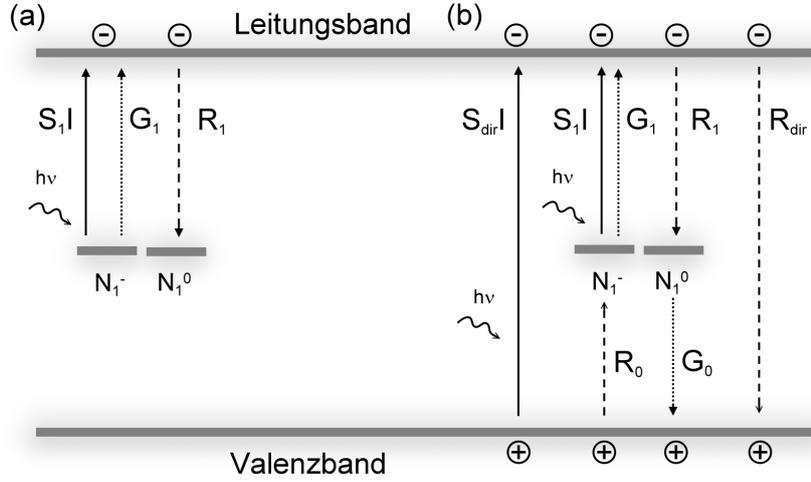


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Generation und Rekombination von Ladungsträgern im Ein-Zentrum-Modell bei Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner (a) und größer (b) als der Bandlücke.

Ein häufig für LiNbO_3 und andere photorefraktive Materialien diskutiertes Modell ist das Ein-Zentrum-Modell. Dieses Modell soll zuerst für eine Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke betrachtet werden [siehe Abb. 3.6(a)]. Die optische und thermische Anregung von Elektronen in das Leitungsband findet hierbei aus gefüllten Störstellen mit der optischen Generationsrate $S_1 \frac{\lambda}{hc} I$ bzw. der thermischen Generationsrate G_1 statt. Die Rekombination der Elektronen mit leeren Störstellen findet mit der Rekombinationsrate R_1 statt. Die Dichten der gefüllten und leeren Störstellen seien mit N_1^- und N_1^0 bezeichnet. N_1^- und N_1^0 sind mit der gesamte Störstellendichte N_1 über folgende Gleichung verknüpft:

$$N_1 = N_1^- + N_1^0 \quad . \quad (3.16)$$

Damit kann folgende Ratengleichung aufgestellt werden:

$$\frac{\partial N_1^-}{\partial t} = -(G_1 + S_1 \frac{\lambda}{hc} I) N_1^- + R_1 N_1^0 n \quad . \quad (3.17)$$

Im stationären Fall ergibt sich daraus für die Elektronendichte n :

$$n = \frac{G_1 + S_1 \frac{\lambda}{hc} I}{R_1} \frac{N_1^-}{N_1^0} \quad . \quad (3.18)$$

Ein typischer Kandidat für diese tiefen Störstellen wären in LiNbO_3 die $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Defekte. Da die Aktivierungsenergie für die thermische Anregung von Elektronen aus den Fe^{2+} -Defekten in das Leitungsband zwischen 1,1 eV und 1,8 eV liegt [11, 197, 215],

kann die thermische Generationsrate G_1 vernachlässigt werden und die Photoleitfähigkeit würde folgende Abhängigkeit von der Lichtintensität zeigen:

$$\sigma_{ph} \propto I \quad . \quad (3.19)$$

Eine Erweiterung des Ein-Zentrum-Modells für Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke wurde von MONTEMEZZANI et al. [126] diskutiert. Das Prinzip ist in Abbildung 3.6(b) dargestellt. Zur Bestimmung der photogenerierten Elektronen- und Lochdichte müssen folgende Ratengleichungen gelöst werden:

$$\frac{\partial N_1^-}{\partial t} = -S_1 \frac{\lambda}{hc} I N_1^- - G_1 N_1^- - R_0 N_1^- p + R_1 N_1^0 n \quad , \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = +S_{dir} \frac{\lambda}{hc} I + S_1 \frac{\lambda}{hc} I N_1^- + G_1 N_1^- - R_1 N_1^0 n - R_{dir} n p \quad . \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = +S_{dir} \frac{\lambda}{hc} I + G_0 N_1^0 - R_1 N_1^- p - R_{dir} n p \quad . \quad (3.22)$$

Diese Gleichungen sind nur numerisch lösbar, so dass die Abhängigkeit der Ladungsträgerdichten von der Lichtintensität an dieser Stelle nur qualitativ erfolgen soll. Im Grenzfall kleiner Lichtintensität und damit $n_{ph} \ll N_1$ dominiert die Rekombination über die Störstellen und es ergibt sich wie im Fall der Beleuchtung mit Photonenenergien unterhalb der Bandlücke eine lineare Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Lichtintensität. Für die Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit ergibt sich wieder:

$$\sigma_{ph} \propto I \quad . \quad (3.23)$$

Im Grenzfall großer Lichtintensität und damit $n_{ph}, p_{ph} \gg N_1$ dominiert die direkte Elektron-Loch-Rekombination und für die Ladungsträgerdichten und die Photoleitfähigkeit ergibt sich:

$$p_{ph} = n_{ph} = \left(\frac{S_{dir}}{R_{dir}} \frac{\lambda}{hc} I \right)^{1/2} \quad , \quad (3.24)$$

$$\sigma_{ph} \propto I^{1/2} \quad . \quad (3.25)$$

Für Lichtintensitäten zwischen diesen beiden Grenzfällen weist die Photoleitfähigkeit eine sublineare Intensitätsabhängigkeit auf:

$$\sigma_{ph} \propto I^x \quad \text{mit} \quad 1/2 < x < 1 \quad . \quad (3.26)$$

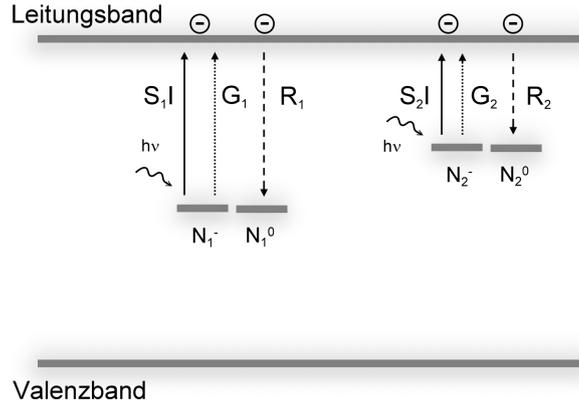


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Generation und Rekombination von Elektronen im Zwei-Zentren-Modell bei Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke.

3.2.5.3 Das Zwei-Zentren-Modell

Um die experimentell beobachteten nichtlinearen Intensitätsabhängigkeiten von photogenerierten Ladungsträgerdichten in verschiedenen photorefraktiven Materialien zu erklären [24, 26, 81] wurde das Ein-Zentrum-Modell um eine flache Störstelle erweitert. Das Prinzip dieses so genannten Zwei-Zentren-Modells bei Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die gefüllten flachen Störstellen N_2^- fungieren auch hier als Quelle für die thermische G_2 und optische S_2I Elektronengeneration und die Rekombination mit den leeren Störstellen N_2^0 findet mit der Rate R_2 statt. Für die thermische Generationsraten der beiden Störstellen gilt:

$$G_1 \ll G_2 \quad . \quad (3.27)$$

Die Besetzungsdichten der Störstellen ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

$$\frac{\partial N_1^-}{\partial t} = -(G_1 + S_1 \frac{\lambda}{hc} I) N_1^- + R_1 N_1^0 n \quad , \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial N_2^-}{\partial t} = -(G_2 + S_2 \frac{\lambda}{hc} I) N_2^- + R_2 N_2^0 n \quad , \quad (3.29)$$

$$n + N_1^- + N_2^- = N_C = \text{konst.} \quad , \quad (3.30)$$

$$N_1^- + N_1^0 = N_1 \quad , \quad (3.31)$$

$$N_2^- + N_2^0 = N_2 \quad . \quad (3.32)$$

Durch Gleichung (3.30) wird die Bedingung der Ladungserhaltung gewährleistet. Im Fall von LiNbO_3 wurde das gebundene Elektronenpolaron Nb_{Li}^{4+} als flache Störstelle diskutiert [26], die Besetzungsdichten N_1^- und N_2^- im abgedunkelten Zustand und damit N_C

würden somit vom Reduktionsgrad des Kristalls abhängen.

Im stationären Fall lassen sich die Gleichungen (3.28) bis (3.32) nach der Elektronendichte auflösen:

$$n = -\frac{g_1}{2R_1} \frac{N_2 - N_C}{N_1 + N_2 - N_C} - \frac{g_2}{2R_2} \frac{N_1 - N_C}{N_1 + N_2 - N_C} + \left[\left(\frac{g_1}{2R_1} \frac{N_2 - N_C}{N_1 + N_2 - N_C} + \frac{g_2}{2R_2} \frac{N_1 - N_C}{N_1 + N_2 - N_C} \right)^2 + \frac{g_1 g_2}{R_1 R_2} \frac{N_C}{N_1 + N_2 - N_C} \right]^{1/2}, \quad (3.33)$$

$$g_1 = G_1 + S_1 \frac{\lambda}{hc} I \quad , \quad g_2 = G_2 + S_2 \frac{\lambda}{hc} I \quad . \quad (3.34)$$

Für die Intensitätsabhängigkeit der Elektronendichte und damit der Photoleitfähigkeit in Gleichung (3.33) können folgende drei Fälle unterschieden werden:

1. $\frac{\lambda}{hc} I \ll G_2/S_2$ und $\frac{\lambda}{hc} I \gg G_1/S_1$:

Für kleine Lichtintensitäten kann die optische Anregung von Elektronen aus der flachen Störstelle im Vergleich zur thermischen Generation vernachlässigt werden und für die Photoleitfähigkeit gilt wie im Ein-Zentrum-Modell:

$$\sigma_{ph} \propto I \quad . \quad (3.35)$$

2. $\frac{\lambda}{hc} I \approx G_2/S_2$:

Die ionisierten flachen Störstellen fungieren als zusätzliche Fallen für die Photoelektronen, wodurch die Konzentration der photogenerierten Elektronen nicht linear mit der Lichtintensität ansteigt:

$$\sigma_{ph} \propto I^x \quad \text{mit} \quad x < 1 \quad . \quad (3.36)$$

3. $\frac{\lambda}{hc} I \gg G_2/S_2$ und $\frac{\lambda}{hc} I \gg G_1/S_1$:

Die thermische Generation kann für beide Störstellen im Vergleich zur optischen Generation vernachlässigt werden, wodurch der Unterschied zwischen den beiden Störstellen wegfällt und sich effektiv ein Ein-Zentrum-Modell ergibt. Für die Photoleitfähigkeit gilt entsprechend:

$$\sigma_{ph} \propto I \quad . \quad (3.37)$$

Eine Behandlung der Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke würde analog zum Ein-Zentrum-Modell erfolgen, die Berechnungen wären allerdings auch hier nur numerisch möglich. Wie im Ein-

Zentrum-Modell, ist auch im Zwei-Zentren-Modell mit direkten Band-Band-Übergängen für kleine Lichtintensitäten qualitativ keine Abweichung von dem Verhalten bei Anregung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke zu erwarten. Bei höheren Lichtintensitäten würde die direkte Generation und Rekombination von Elektronen und Löchern dominieren und es würde sich eine Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit wie in Gleichung (3.15) ergeben.

3.3 Verwendete LiNbO₃-Proben

In dieser Arbeit wurden mit 5 mol% Magnesium dotierte und undotierte kongruente LiNbO₃ z-cut Einkristalle untersucht. Die magnesiumdotierten Proben wurden mit einem Glasschneider aus dem selben 300 μm dicken Wafer von Yamaju Ceramics Co. Ltd. geschnitten, wobei die einzelnen Proben ca. 5 x 5 mm² groß und von unregelmäßiger Form waren. Für die Messungen des photoinduzierten Ladungstransports wurde eine eindomänige Probe und zwei mehrdomänige Proben präpariert. Die eindomänige Probe diente als Referenz, um den Beitrag des Volumekristalls von dem der Domänenwände in den mehrdomänigen Proben trennen zu können. Die Referenzprobe bedurfte keiner weiteren Behandlung, da der Wafer bereits vollständig gepolt war.

Um eine möglichst große Anzahl von entgegengesetzt polarisierten Domänen und damit Domänenwänden in den Proben zu erhalten, wurden diese mit flüssigen Elektroden aus einer 0,5 %igen NaCl-Lösung kontaktiert und durch Anlegen von mehreren Hochspannungspulsen teilweise umgepolt. Hierbei wurde zuerst durch einen langen Spannungspuls ein großer Bereich der ursprünglichen c⁺-Domäne zu einer c⁻-Domäne umgepolt. Anschließend wurden mehrere kurze Spannungspulse (0,1-0,5 s) angelegt, wodurch eine große Anzahl von kleineren c⁺-Domänen in der c⁻-Domäne entstanden. Die verwendete Spannungsamplitude der Pulse betrug 1,9 kV, was bei einer Probendicke von 300 μm einer Feldstärke von 6,4 kV/mm entspricht. SCHRÖDER et al. konnten mit Piezoresponse-Kraftmikroskopie an derart gepolten Kristallen zeigen, dass die Domänen entlang der z-Achse durch den gesamten Kristall gehen und dass die Domänenwände um durchschnittlich $\alpha = 0,225^\circ$ gegen die z-Achse geneigt und damit geladen sind [162].

Um für die Messungen der Photoleitfähigkeit einen möglichst guten elektrischen Kontakt bei gleichzeitiger Lichtdurchlässigkeit zu erhalten, wurden die Proben beidseitig mit Elektroden aus 1 nm Chrom und 10 nm Gold bedampft, wobei die Chromschicht zur Verbesserung der Haftung der darüberliegenden Goldschicht diente. Der Durchmesser der kreisförmigen Elektroden betrug 2,3 mm und die Bedampfung erfolgte durch eine Schattenmaske in einem auf ca. 10⁻⁶ mbar evakuierten Rezipienten.

In Abbildung 3.8 sind lichtmikroskopische Bilder der mehrdomänigen Proben 2 und 3 dargestellt. Die einzelnen Domänenwände sind als dunkle Linien erkennbar und es ist ersichtlich, dass während der Polung Domänen verschiedener Form und Größe entstanden sind. Die Aufnahme erfolgte im Durchlicht bei leicht defokussierter Probe. Für eine detaillierte Abhandlung zur Entstehung des Domänen- und Domänenwandkontrasts in lichtmikroskopischen Abbildungen von LiNbO₃ sei hier auf die Dissertation von Alexan-

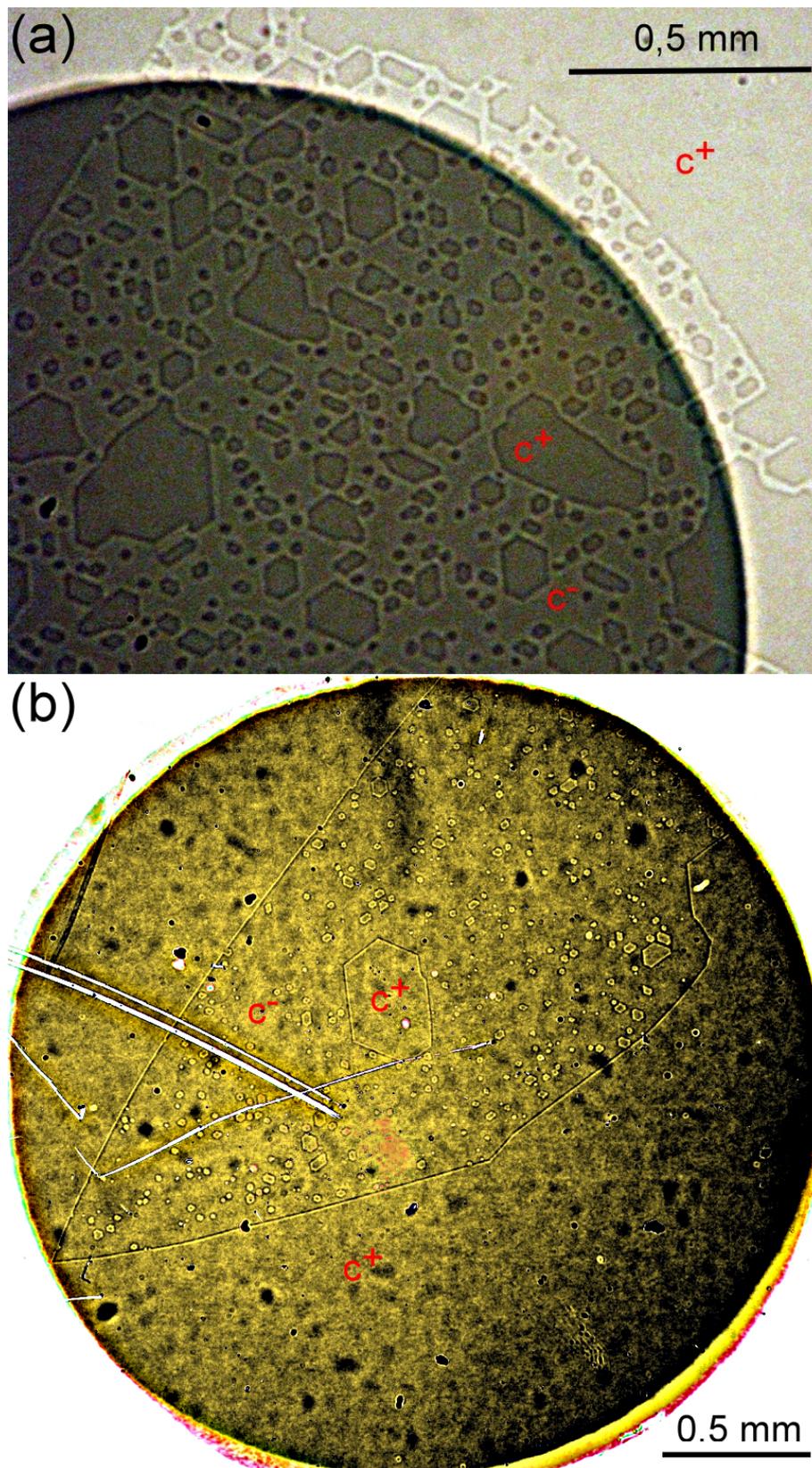


Abbildung 3.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen der mehrdomänigen Probe 2 (a) und Probe 3 (b). Der große dunkle Kreis ist hierbei die Cr/Au-Elektrode und die unregelmäßigen dunklen Linien die Domänenwände. Die c^+ - und c^- -Domänen sind entsprechend gekennzeichnet.

der Haußmann verwiesen [75].

Ein Vergleich der Proben 2 und 3 ergibt, dass die Probe 2 eine höhere Dichte von c^+ -Domänen in der großen c^- -Domäne aufweist als die Probe 3. Auch sind diese c^+ -Domänen in Probe 2 im Mittel größer als in Probe 3. Die Messung der Länge der Domänenwände unter den Cr/Au-Elektroden wurde durch Nachmessen der Domänenkonturen in den lichtmikroskopischen Aufnahmen mit einem Bildbearbeitungsprogramm vorgenommen und ergab für die Probe 2 84,7 μm und für die Probe 3 29,5 μm .

Desweiteren wurde eine Probe aus undotiertem LiNbO₃ untersucht, in welcher durch zehnstündiges Ausheizen bei 1100°C eine Domänenkonfiguration erreicht wurde, wie sie in Abbildung 3.9 skizziert ist. Ein mikroskopisches Modell für eine derartige thermisch induzierte Polarisationsumkehr kann in der Arbeit von KUGEL et al. [107] gefunden werden. An dieser Stelle ist die Tatsache interessant, dass in dieser Probe eine einzelne, durchgängige und stark geladene Head-to-Head-Domänenwand ausgebildet wurde. PFM Messungen an solchen Proben haben gezeigt, dass die Domänenwand nicht gleichmäßig und gerade mit einem Neigungswinkel $\alpha = 90^\circ$ gegen die z-Achse verläuft, sondern lokale Schwankungen des Neigungswinkels aufweist [162]. Diese Domänenwand soll im Hinblick auf ihre photoinduzierten elektronischen Transporteigenschaften untersucht werden. Die Kontaktierung erfolgte bei dieser Probe mit Silberleitlack an den Stirnseiten.

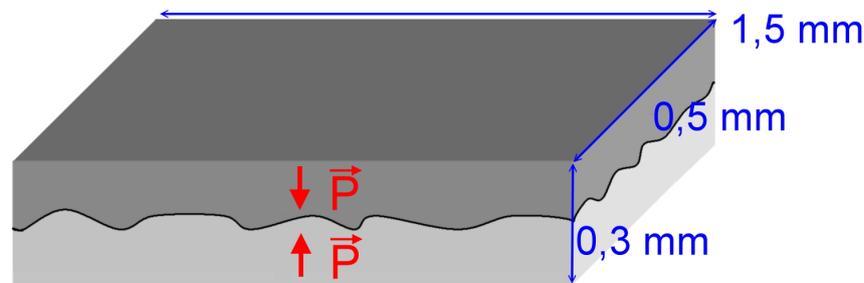
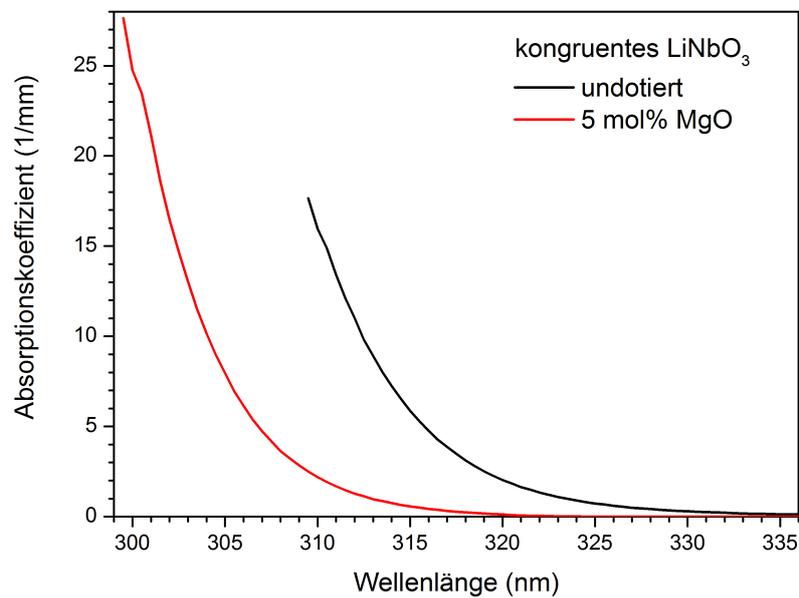


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Probe 4. Die Polarisation der übereinander liegenden Domänen ist durch rote Pfeile gekennzeichnet. Durch diese Anordnung entsteht eine maximal geladene Domänenwand.

Die einzelnen Proben sind in Tabelle 3.1 aufgezählt und sollen im Folgenden als Probe 1 bis Probe 4 bezeichnet werden.

In Abbildung 3.10 ist der optische Absorptionskoeffizient der verwendeten Proben dargestellt. Die Messung erfolgte mit einem Spektrophotometer UV-3100 von Shimadzu. Die Eindringtiefe, definiert als die Tiefe bei der die einfallende Lichtintensität auf e^{-1} abgesunken ist, bei Beleuchtung mit Licht der hauptsächlich verwendeten Wellenlänge 300 nm

Probe	Mg-Dotierung	
1	5 mol%	eindomänig
2	5 mol%	mehrdomänig
3	5 mol%	mehrdomänig
4	keine	einzelne DW

Tabelle 3.1: Verwendete LiNbO₃-Proben**Abbildung 3.10:** Optischer Absorptionskoeffizient der verwendeten undotierten und mit 5 mol% MgO dotierten kongruenten LiNbO₃-Proben im Bereich der Absorptionskante (reproduziert aus [75]).

beträgt für das mit Magnesium dotierte LiNbO_3 $39 \mu\text{m}$. Die Absorptionskante des undotierten LiNbO_3 liegt bei längeren Wellenlängen als für das magnesiumdotierte Material, so dass der Absorptionskoeffizient im ersten Fall nur bis 310 nm zuverlässig messbar war. Entsprechend wird die Eindringtiefe in dem undotierten Material bei 300 nm wesentlich geringer ausfallen als $39 \mu\text{m}$. Zwischen den eindomänigen und mehrdomänigen magnesiumdotierten Proben konnte kein Unterschied im Absorptionskoeffizienten festgestellt werden.

3.4 Messaufbau

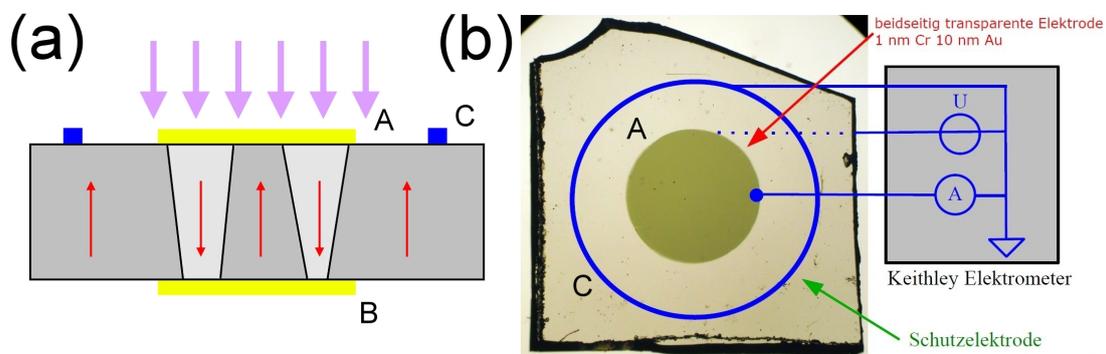


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Probenkontaktierung: (a) Seitenansicht, (b) Ansicht von oben. Die Cr/Au Elektroden sind gelb und die Schutzelektrode aus Silberleitlack blau dargestellt. Die Beleuchtung erfolgte senkrecht zur Probenoberfläche von oben durch die semitransparente Cr/Au-Elektrode.

Für die Messungen des photoinduzierten Ladungstransports in den LiNbO_3 -Proben wurde der in Abschnitt 2.5.1 beschriebene Messaufbau verwendet, wobei alle Messungen in dem Flüssigstickstoff-Kryostaten erfolgten. Die Kontaktierung der Proben 1 bis 3 ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Spannung wurde an der unteren Cr/Au-Elektrode angelegt und der Strom an der oberen Elektrode abgegriffen. Um zu vermeiden, dass Leckströme entlang der Probenoberfläche den Messstrom beeinflussen, wurde um die obere Cr/Au-Elektrode eine durchgängige Elektrode aus Silberleitlack angebracht und auf Massepotential gesetzt. Zur Strommessung und als Spannungsquelle wurde das Elektrometer 6517B von Keithley Instruments Inc. verwendet.

Die Beleuchtung erfolgte senkrecht auf die obere Probenoberfläche (ursprünglich c^+ -Domäne). Auch hier wurde der Photonenfluss für die Messungen mit verschiedenen Wellenlängen konstant gehalten. Hierzu musste neben der spektralen Abhängigkeit der Transmission des optischen Aufbaus auch die Transmission der Cr/Au-Elektroden berücksichtigt werden. Um die Transmission der Cr/Au-Elektrode zu messen, wurde eine solche

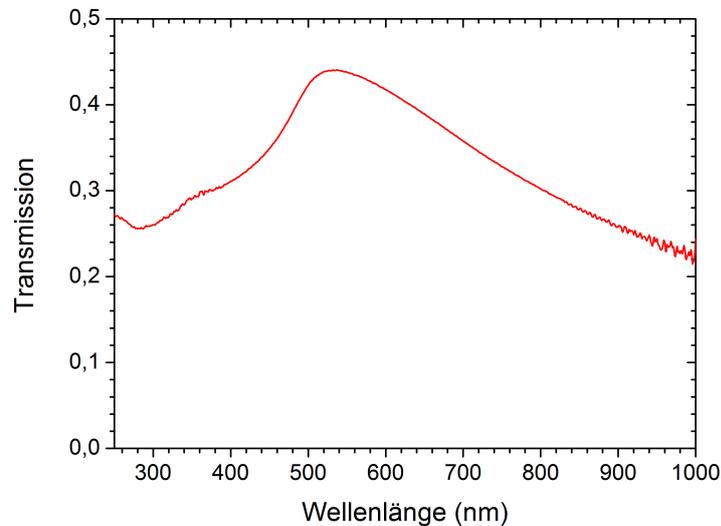


Abbildung 3.12: Spektrale Abhängigkeit der Transmission der 1 nm Cr/ 10 nm Au-Elektrode.

Elektrode auf ein $300\mu\text{m}$ dickes Quarzglasplättchen gedampft und die Transmission mit einem Spektrophotometer UV-3100 von Shimadzu gemessen. Die gemessene Transmission ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

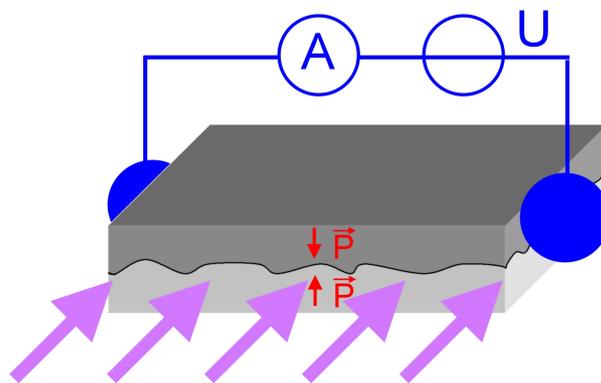


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Kontaktierung der Probe 4 für die Messungen des Widerstands.

Die Kontaktierung der Probe 4 für die Messung des Widerstands ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Probe wurde an den Stirnseiten mit Silberleitlack kontaktiert und die Beleuchtung erfolgte senkrecht zu der mehrdomänigen Probenrandfläche. Für die Widerstandsmessung wurde auch hier das Elektrometer 6517B von Keithley Instruments Inc. verwendet.

3.5 Messergebnisse

3.5.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

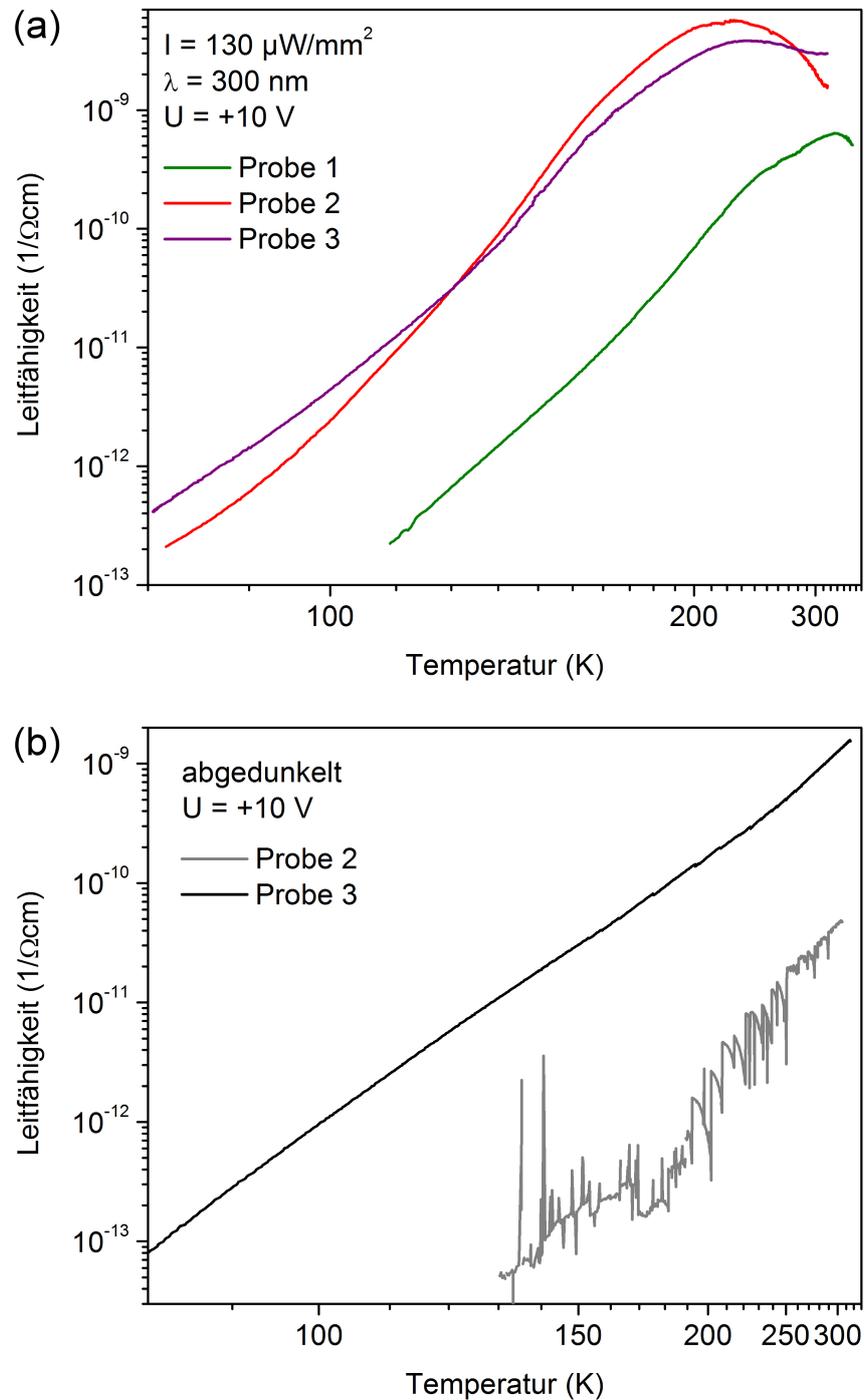


Abbildung 3.14: (a) Arrhenius-Auftragung der Photoleitfähigkeit der Proben 1 bis 3 bei Beleuchtung mit Licht der Intensität $130 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ und der Wellenlänge 300 nm. (b) Arrhenius-Auftragung der Dunkelleitfähigkeit der mehrdomänigen Proben 2 und 3.

In Abbildung 3.14(a) ist die Arrhenius-Auftragung der Photoleitfähigkeit der eindomänigen Probe 1 und der mehrdomänigen Proben 2 und 3 unter Beleuchtung mit Licht der Intensität $130 \mu W/mm^2$ und der Wellenlänge 300 nm dargestellt, wobei der Beitrag des pyroelektrischen Stroms für die dargestellten Messwerte bereits korrigiert wurde (siehe Abschnitt 3.5.2). Die Photoleitfähigkeit der mehrdomänigen Proben ist im gesamten Temperaturbereich mindestens eine Größenordnung größer als die Photoleitfähigkeit der eindomänigen Probe. Den AFM-Messungen von SCHRÖDER et al. [162] kann entnommen werden, dass die Photoleitfähigkeit in den mehrdomänigen $LiNbO_3$ -Proben örtlich stark auf den Bereich der Domänenwände konzentriert ist. Um den Beitrag der Leitfähigkeit der Domänenwände in den vorliegenden Messungen zu bestimmen, kann die Leitfähigkeit der mehrdomänigen Proben als eine Parallelschaltung aus dem Probenvolumen σ_V und den Domänenwänden s_{DW} gedacht werden. σ_V kann aufgrund der geringen Dicke (< 10 nm) der Domänenwände mit der Leitfähigkeit der Probe 1 gleichgesetzt werden. Aus der Leitfähigkeit der eindomänigen Probe σ_1 und der Leitfähigkeit der mehrdomänigen Probe σ_2 kann der reine Beitrag der Domänenwände berechnet werden als: $s_{DW} = \sigma_2 - \sigma_1$. In Abbildung 3.15 ist der berechnete Wert der Domänenwandleitfähigkeit der Probe 2 im Vergleich zur gesamten Leitfähigkeit der Probe 2 und der Leitfähigkeit der Probe 1 dargestellt. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit der mehrdomänigen Proben im gesamten Temperaturbereich durch die Leitfähigkeit der Domänenwände bestimmt wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im abgedunkelten Zustand konnte nur für die mehrdomänigen Proben zuverlässig gemessen werden, da sie im Fall der eindomänigen Probe zu klein war. Die Arrhenius-Auftragung dieser Messwerte ist in Abbildung 3.14(b) dargestellt. Die Dunkelleitfähigkeit von Probe 2 wies in wiederholten Messungen ein sehr starkes Rauschen auf und war stets über zwei Größenordnungen kleiner als die der Probe 3. Dies ist erstaunlich, da die Proben aus demselben Wafer stammen und auf die gleiche Art gepolt wurden. Die Ursache für diesen Unterschied liegt höchstwahrscheinlich in der stochastischen Natur der Domänenformen und Größen.

Bei 300 K und angelegter Messspannung von 10 V konnte ein Strom von ca. 100 fA durch die eindomänige Probe geleitet werden. Dies liegt an der Grenze des noch Messbaren und entspricht einer Dunkelleitfähigkeit von $\sigma_{d1} = 7,22 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1}cm^{-1}$, was sich mit den Literaturwerten von 10^{-15} bis $10^{-18} \Omega^{-1}cm^{-1}$ deckt [209, 197]. Die Dunkelleitfähigkeit der mehrdomänigen Proben bei 300 K beträgt für die Probe 2 $\sigma_{d2} = 4,8 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1}cm^{-1}$ und für die Probe 3 $\sigma_{d3} = 1,3 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Aus dem Vergleich dieser Werte mit σ_{d1} ist offensichtlich, dass auch im abgedunkelten Zustand der Ladungstransport im wesentlichen

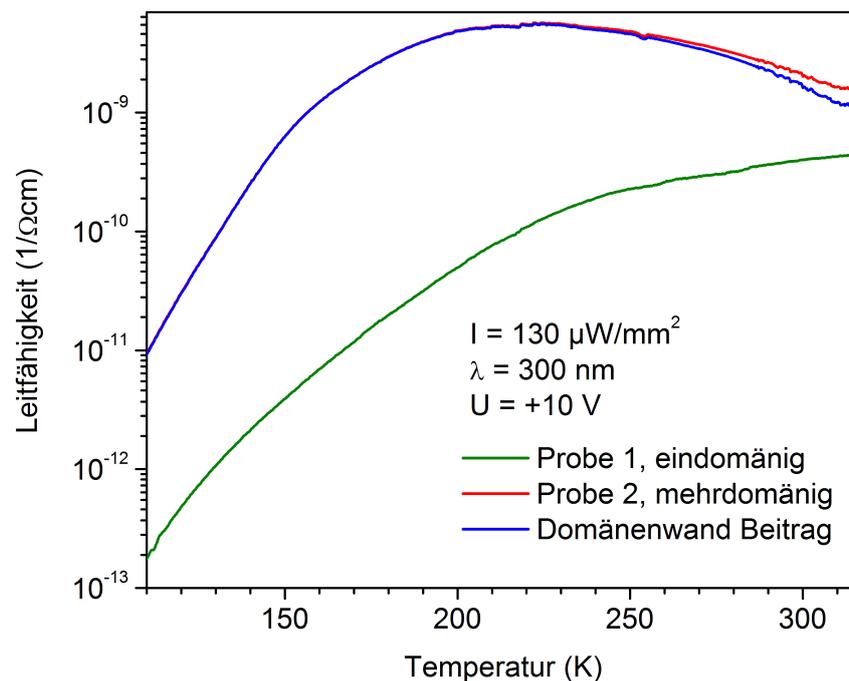


Abbildung 3.15: Vergleich der Leitfähigkeiten der eindomänigen Probe 1 und der mehrdomänigen Probe 2. Der berechnete Beitrag der Domänenwände zum Ladungstransport ist im gesamten Temperaturbereich dominierend.

nur durch die Domänenwände stattfindet.

Für die Berechnung der Leitfähigkeitswerte aus dem gemessenen Strom und der angelegten Spannung wurden die geometrischen Abmessungen der Proben (Kontaktfläche = $4,15 \text{ mm}^2$ und Probendicke = $0,3 \text{ mm}$) herangezogen. Da im Fall der mehrdomänigen Proben der Ladungstransport nur durch die Domänenwände stattfindet, muss für die Berechnung der spezifischen Domänenwandleitfähigkeit die Oberfläche der Domänenwände statt der gesamten Kontaktfläche benutzt werden. Durch Ausmessen der Domänenwandlänge in den lichtmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildung 3.8) konnte diese für die Probe 2 mit $84,7 \text{ mm}$ und für die Probe 3 mit $29,5 \text{ mm}$ abgeschätzt werden. Für Head-to-Head-Domänenwände in LiNbO_3 wurde berechnet, dass die Leitfähigkeit der Domänenwände in einem Bereich der Breite 20 nm um die Domänenwände konzentriert ist [47]. Damit ergibt sich für die effektive Oberfläche der Domänenwände in der Probe 2 $17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ und in der Probe 3 $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Die spezifischen Leitfähigkeitswerte der Domänenwände in der Probe 2 sind folglich um den Faktor 2450 und in der Probe 3 um den Faktor 7034 größer als die in Abbildung 3.14 dargestellten Werte.

Ein Vergleich der Volumenleitfähigkeit der Probe 1 mit der Domänenwandleitfähigkeit der mehrdomänigen Proben ergibt:

- Dunkelleitfähigkeit bei 300 K:

Probe 1: $\sigma_{d1} = 7,22 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Probe 2: $\sigma_{d2}^{DW} = 1,2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Probe 3: $\sigma_{d3}^{DW} = 0,9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Die Domänenwände sind also im Fall der Probe 2 8 Größenordnungen und im Fall der Probe 3 10 Größenordnungen leitfähiger als das Kristallvolumen.

- Photoleitfähigkeit bei 300 K:

Probe 1: $\sigma_1 = 4 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Probe 2: $\sigma_2^{DW} = 4,2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Probe 3: $\sigma_3^{DW} = 2,1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Die Domänenwände sind also im Fall der Probe 2 4 Größenordnungen und im Fall der Probe 3 5 Größenordnungen leitfähiger als das Kristallvolumen.

Damit ist die gemessene Steigerung der Domänenwandleitfähigkeit im Vergleich zur Volumenleitfähigkeit um einiges größer als die Vorhersagen aus Modellrechnungen. Diese geben für LiNbO_3 einen Unterschied zwischen der Volumenleitfähigkeit und der Leitfähigkeit geladener 180° Head-to-Head-Domänenwände von nur einer Größenordnung für $\alpha = 4,5^\circ$ und drei Größenordnungen für $\alpha = 90^\circ$ an [47].

Um eine Aussage über die Natur der für den Ladungstransport in den Domänenwänden verantwortlichen Ladungsträger treffen zu können, soll die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit genauer betrachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit lässt sich nicht im gesamten Temperaturbereich von 80 K bis 300 K durch ein einfaches thermisch aktiviertes Hopping-Modell darstellen. Im beleuchteten Zustand weisen alle drei Proben ein Maximum der Leitfähigkeit auf. Dieses liegt bei der eindomänigen Probe bei 330 K und bei den mehrdomänigen Proben bei 235 K. Unterhalb dieses Maximums lässt sich die Leitfähigkeit aller drei Proben in drei Temperaturintervalle einteilen und in diesen Intervallen durch das Modell des nicht adiabatischen Polaronhoppings darstellen, wobei allerdings auch adiabatisches Polaronhopping oder ein simples thermisch aktiviertes Verhalten eine zufriedenstellende Beschreibung liefern würde. Allen drei Proben ist gemeinsam, dass die Hoppingenergie unterhalb des Leitfähigkeitsmaximums bei ca. 110 meV liegt. Mit sinkender Temperatur steigt die Hoppingenergie auf ca. 170 meV und sinkt mit weiter sinkender Temperatur wieder auf ca. 130 meV ab. Im abgedunkelten Zustand lässt sich die Leitfähigkeit zwischen 310 K und 250 K durch nichtadiabatisches Polaronhopping mit einer Hoppingenergie von 126 meV für die Probe 2 und 151 meV für

die Probe 3 darstellen. Bei tieferen Temperaturen sinkt die Hoppingenergie auf 106 meV im Fall der Probe 3 und im Fall der Probe 2 erlaubt das starke Rauschen keine zuverlässige Auswertung. Die Hoppingenergien und die zugehörigen Temperaturintervalle sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die gemessenen Hoppingenergien der Ladungsträger in den Proben 1 bis 3 nehmen unabhängig von Beleuchtung und Vorhandensein von Domänenwänden sehr ähnliche Werte an. Ein Vergleich dieser Werte mit den Hoppingenergien der in Abschnitt 3.2.4 besprochenen Polaronen legt nahe, dass es sich bei den Ladungsträgern um freie Elektronpolaronen handelt, für deren Hoppingenergie in der Literatur Werte zwischen 160 meV und 250 meV angegeben wurden [106, 155, 212].

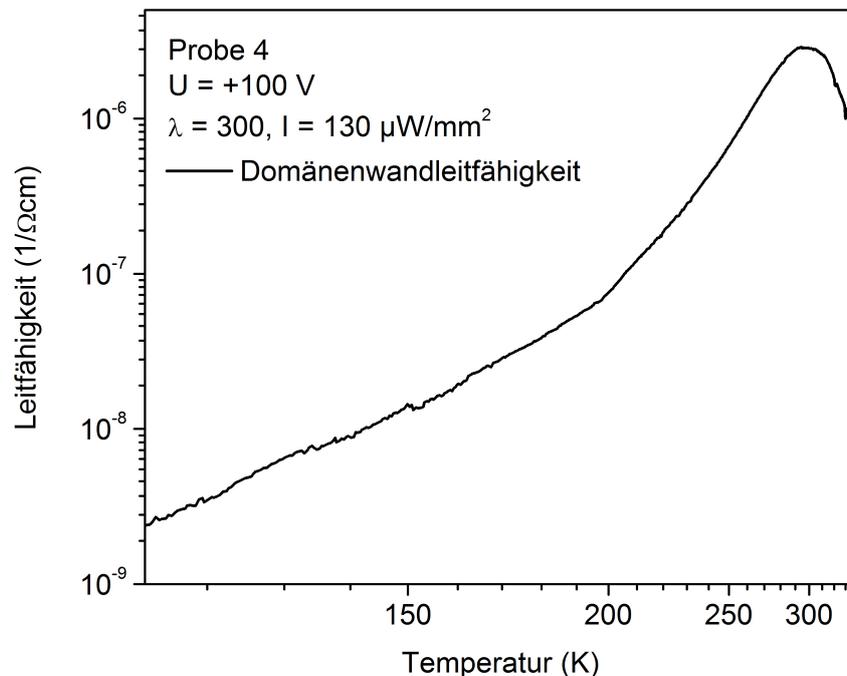


Abbildung 3.16: Probe 4: Arrhenius-Auftragung der photoinduzierten Domänenwandleitfähigkeit bei Beleuchtung mit Licht der Intensität $130 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ und der Wellenlänge 300 nm.

Als nächstes soll die Photoleitfähigkeit von Probe 4 betrachtet werden. Diese Probe enthält eine einzige maximal geladene ($\alpha \approx 90^\circ$) 180° -Domänenwand. Aufgrund des größeren Kontaktabstandes und weil aufgrund der Domänenwandgeometrie nicht zu befürchten war, dass eine zu hohe Messspannung die Domänenwand verschieben könnte, wurde mit einer Messspannung von 100 V gemessen. Auch bei dieser Probe kann aus den AFM-Messungen von SCHRÖDER et al. [162] geschlossen werden, dass der Ladungstransport nur durch die Domänenwand stattfindet. Deshalb wurde auch hier die Leitfähigkeit der

Probe 1 300 nm	Probe 2 300 nm	dunkel	Probe 3 300 nm	dunkel	Probe 4 300 nm
312-242 K 108 meV		305-250 K 126 meV		315-233 K 151 meV	282-238 K 276 meV
228-170 K 171 meV	195-170 K 120 meV		208-174 K 107 meV	217-81 K 106 meV	231-198 K 206 meV
157-108 K 127 meV	150-125 K 180 meV		160-128 K 167 meV		198-110 K 86 meV
	119-95 K 141 meV		121-95 K 114 meV		

Tabelle 3.2: Durch Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Proben 1 bis 4 unter Annahme von nicht adiabatischem Polaronhopping bestimmte Aktivierungsenergien.

gesamten Probe mit der Leitfähigkeit der Domänenwand gleichgesetzt und die Domänenwandleitfähigkeit unter Annahme einer 20 nm breiten Domänenwand wie folgt aus dem gemessenen Strom berechnet:

$$\sigma_4^{DW} = \frac{l I}{A U} = \frac{1,5 \text{ mm}}{20 \text{ nm} \cdot 0,5 \text{ mm}} \frac{I}{100 \text{ V}} \quad .$$

In Abbildung 3.16 ist die Arrhenius-Auftragung der photoinduzierten Domänenwandleitfähigkeit der Probe 4 dargestellt. Die Beleuchtung erfolgte bei einer Wellenlänge von 300 nm und mit der Intensität $130 \mu\text{W}/\text{mm}^2$. Die Photoleitfähigkeit steigt von 340 K bis 300 K exponentiell an und nimmt bei ca. 300 K ein Maximum von $\sigma_4^{DW} = 1,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ an. Unterhalb von 300 K sinkt die Leitfähigkeit wieder exponentiell ab und lässt sich durch nichtadiabatisches Polaronhopping darstellen. Die Hoppingenergie beträgt hierbei zwischen 282 K und 238 K 276 meV, sinkt ab 231 K auf 206 meV und ab 198 K auf 86 meV ab. Die bestimmten Hoppingenergien sind ebenfalls in Tabelle 3.2 aufgelistet. Im Vergleich zu den Hoppingenergien in den Mg-dotierten Proben, ist die Hoppingenergie in Probe 4 oberhalb von 200 K deutlich höher, aber immer noch mit einem Ladungstransport durch freie Elektronpolaronen vereinbar.

Es bleibt noch zu klären, warum die Photoleitfähigkeit in allen 4 Proben ein Maximum aufweist, ab dem die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Da dieser Effekt im abgedunkelten Zustand nicht zu beobachten war, muss er mit einer Eigenschaft der photogenerierten Ladungsträger zusammenhängen. Wie in Abschnitt 3.2.4 erläutert wurde, unterliegen die photogenerierten Polaronen einer Rekombination, wo-

	Probe 1	Probe 2	Probe 4
	300 nm	300 nm	300 nm
Temperaturintervall	354-342 K	315-271 K	340-311 K
$E_h^{FP} - E_r$	-102 meV	-118 meV	-351 meV
E_r	273 meV	298 meV	627 meV

Tabelle 3.3: Aktivierungsenergien der Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger laut Gleichung (3.6) und (3.38).

bei die Lebensdauer oberhalb der Debye-Temperatur ein thermisch aktiviertes Verhalten gemäß Gleichung (3.6) zeigt. Eine exponentielle Zunahme der Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger mit sinkender Temperatur führt zu einer exponentiellen Zunahme der photogenerierten Ladungsträgerkonzentration. Unter Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit der photogenerierten Ladungsträgerkonzentration wurde in Gleichung (3.7) ein Ausdruck für die Photoleitfähigkeit als Funktion der Temperatur gegeben. Dieser Ausdruck kann für die Auswertung der Messdaten vereinfacht werden, da die gemessene Leitfähigkeit durch das Hopping von freien Elektronpolaronen bestimmt wird. Damit ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit oberhalb des Leitfähigkeitsmaximums:

$$\sigma(T) \propto T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_h^{FP} - E_r}{k_B T}\right) \quad (3.38)$$

Die gemessene Photoleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb des Leitfähigkeitsmaximums lässt sich für die Proben 1, 2 und 4 sehr gut durch die Funktion (3.38) anpassen. Für die Probe 3 gestaltete sich diese Auswertung schwierig, da hier die Dunkelleitfähigkeit nur unwesentlich kleiner als die Photoleitfähigkeit ist. Aus den so bestimmten Werten für $E_h^{FP} - E_r$ lässt sich mit der vorher bestimmten Hoppingenergie der freien Elektronen aus Tabelle 3.2 die Aktivierungsenergie der Lebensdauer E_r berechnen. Die Werte für $E_h^{FP} - E_r$ und E_r sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Für die Probe 1 und 2 beträgt E_r 273 meV und 298 meV. Diese Werte sind vergleichbar mit der optisch bestimmten Aktivierungsenergie $E_r = 360$ meV für die Rekombination von freien Elektronpolaronen mit Fe^{3+} -Defekten in magnesiumdotiertem $LiNbO_3$ [78]. Diese Übereinstimmung könnte darauf hindeuten, dass die Rekombination der photogenerierten Elektronen und Löcher in den Proben 1 und 2 indirekt über ein Eisen-Zwischenniveau stattfindet. Über den Eisengehalt in diesen Proben kann keine quantitative Aussage getroffen werden, aber es ist davon auszugehen, dass einige ppm Eisenverunreinigung vorhanden sind.

Für die Probe 4 wurde $E_r = 627$ meV bestimmt. Vergleichbare Werte wurden für die Rekombination von durch Interbandanregung photogenerierten Elektronen und Löchern in Cu-dotiertem kongruentem LiNbO_3 ($E_r = 540$ meV) [7] und in Mg-dotiertem kongruentem LiNbO_3 ($E_r = 650$ meV) [221] beobachtet. Die fehlende Magnesiumdotierung in Probe 4 kann von daher nicht den Unterschied in der Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Proben 1 und 2 erklären. Möglicherweise liegt in Probe 4 eine geringere Eisenverunreinigung vor als in den Proben 1 und 2, so dass die Elektron-Loch Rekombination direkt oder über einen anderweitigen Zwischenzustand erfolgt. Andererseits ist es aufgrund der Geometrie der Kontaktierung und Beleuchtung gerechtfertigt anzunehmen, dass die Dichte der photogenerierten Ladungsträger in dieser Probe wesentlich höher ist als in den Proben 1 bis 3 und deshalb eine direkte Elektron-Loch-Rekombination wahrscheinlicher ist. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 3.5.5.4 genauer erläutert.

3.5.2 Einfluss des pyroelektrischen Stroms

Aufgrund der pyroelektrischen Eigenschaften von LiNbO_3 musste bei den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten temperaturabhängigen Messungen der Einfluss des pyroelektrischen Stromes auf die Messungen vor der Auswertung bestimmt und eliminiert werden.

Die Heiz- und Kühlrate für die temperaturabhängigen Messungen betrug

$$\frac{dT}{dt} = \pm 0,01 \text{ K/s} \quad .$$

Mit der Elektrodenfläche $A = 4,15 \text{ mm}^2$ und dem pyroelektrischen Koeffizienten [152]:

$$\frac{dP_s}{dT} = -4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{C}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

ergibt sich für den pyroelektrischen Strom in der eindomänen Probe:

$$I_{pyro} = \frac{dP_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \cdot 2A = \pm 3,36 \text{ pA} \quad .$$

Der pyroelektrische Strom fließt in Richtung der z-Achse des Kristalls. Folglich wird dieser Strom beim Abkühlen auf den Messstrom aufaddiert und beim Heizen subtrahiert. Bei einer Messspannung von 10 V würde sich der pyroelektrische Strom erst ab Probenleitfähigkeiten von $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar machen. In Abbildung 3.17(a) ist die Leitfähigkeit der eindomänen Probe 1 beim Kühlen und Heizen dargestellt. Wie zu er-

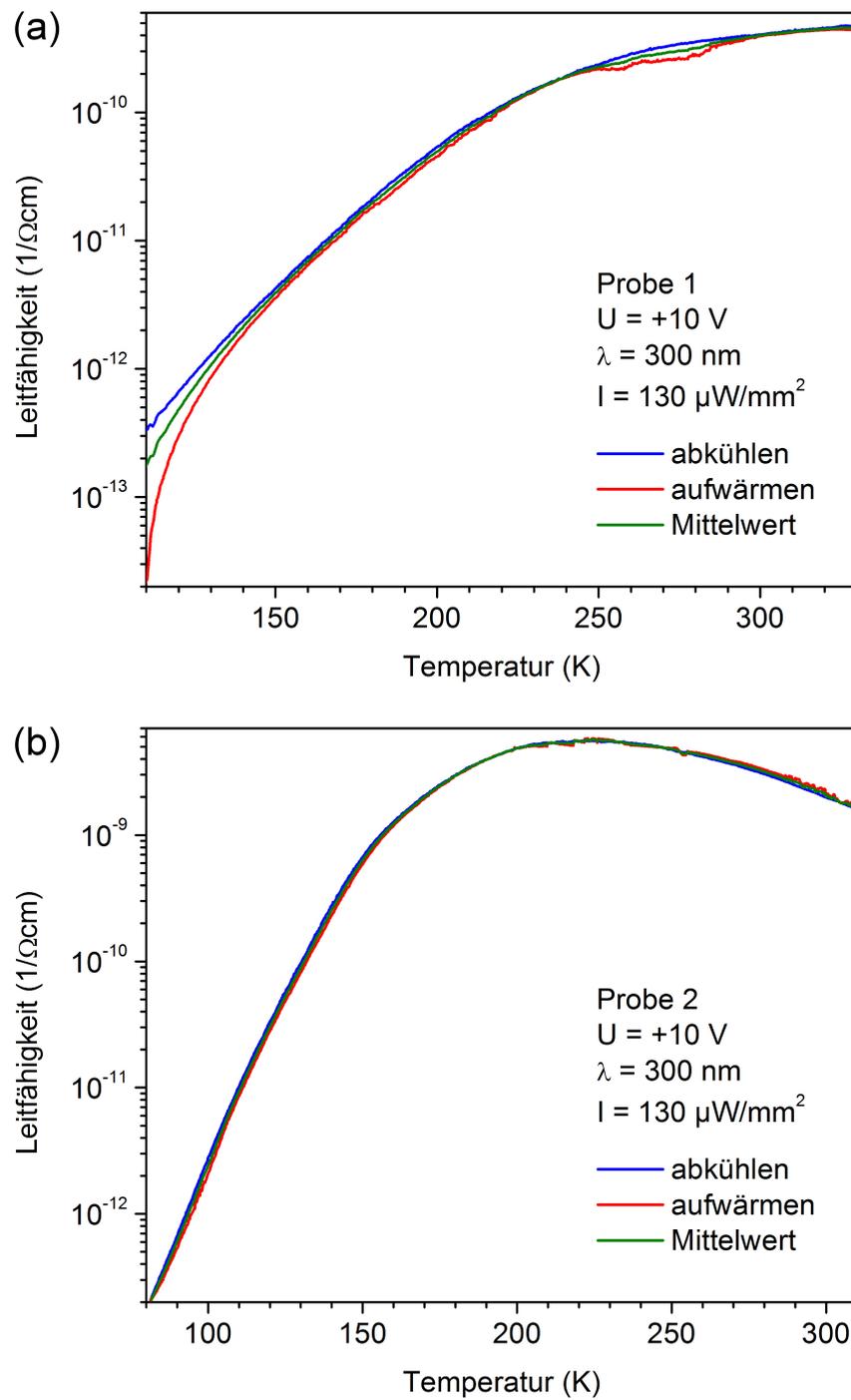


Abbildung 3.17: Einfluss des pyroelektrischen Stroms auf die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen am Beispiel der eindomänen Probe 1 (a) und der mehrdomänen Probe 2 (b).

warten, ist der Einfluss des pyroelektrischen Stromes auf die Leitfähigkeitsmessung erst ab 150 K sichtbar. Da der Beitrag des pyroelektrischen Stromes beim Kühlen und Heizen mit unterschiedlichem Vorzeichen in den Messstrom eingeht, kann er durch Mittelwertbildung der Messströme beim Abkühlen und Heizen eliminiert werden. Die korrigierte Leitfähigkeit ist ebenfalls in Abbildung 3.17(a) dargestellt.

Für die mehrdomänigen Proben müsste der pyroelektrische Strom wesentlich geringer ausfallen, da die Beiträge der c^+ - und c^- -Domänen mit entgegengesetztem Vorzeichen eingeht und sich deshalb teilweise ausgleichen. Wie Abbildung 3.17(b) entnommen werden kann, spielt der pyroelektrische Strom für die Leitfähigkeitsmessung der mehrdomänigen Proben keine Rolle. Für die Probe 4 dürfte der pyroelektrische Strom ebenfalls keinen Einfluss auf die Strommessung zeigen, da der Pyrostrom in z-Richtung gerichtet ist, die Strommessung aber in der x-y-Ebene erfolgte. Eine Korrektur der Messdaten wie im Falle der Probe 1 war daher nicht nötig.

3.5.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

In Abbildung 3.18 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben 1, 2 und 3 im beleuchteten und abgedunkelten Zustand dargestellt. Unter Beleuchtung sind die Strom-Spannungs-Kennlinien linear und symmetrisch. Im abgedunkelten Zustand konnte nur für die mehrdomänigen Proben eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen werden. Die im abgedunkelten Zustand gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie der Proben 2 und 3 sind im wesentlichen auch linear, allerdings ist eine leichte Abweichung vom ohmschen Verhalten zwischen -2 V und +2 V erkennbar. Diese Nichtlinearität ist bei der Probe 2 wesentlich stärker ausgeprägt als bei der Probe 3.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der Probe 4 ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Die Kennlinie ist linear für negative Spannungen und nichtlinear für positive Spannungen. Desweiteren ist die Leitfähigkeit bei +100 V um den Faktor zwei größer als bei -100 V.

3.5.4 Spektrale Abhängigkeit des Photostroms

Als nächstes soll die spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit betrachtet werden. Hierzu wurden die Proben mit einem konstanten Photonenfluss von $1,2 \cdot 10^{12} \text{1/(smm}^2)$ und variierender Wellenlänge beleuchtet und bei jeder Wellenlänge der Photostrom gemessen. Die Wellenlänge wurde hierbei von 550 nm bis 270 nm in 1 nm Schritten durch-

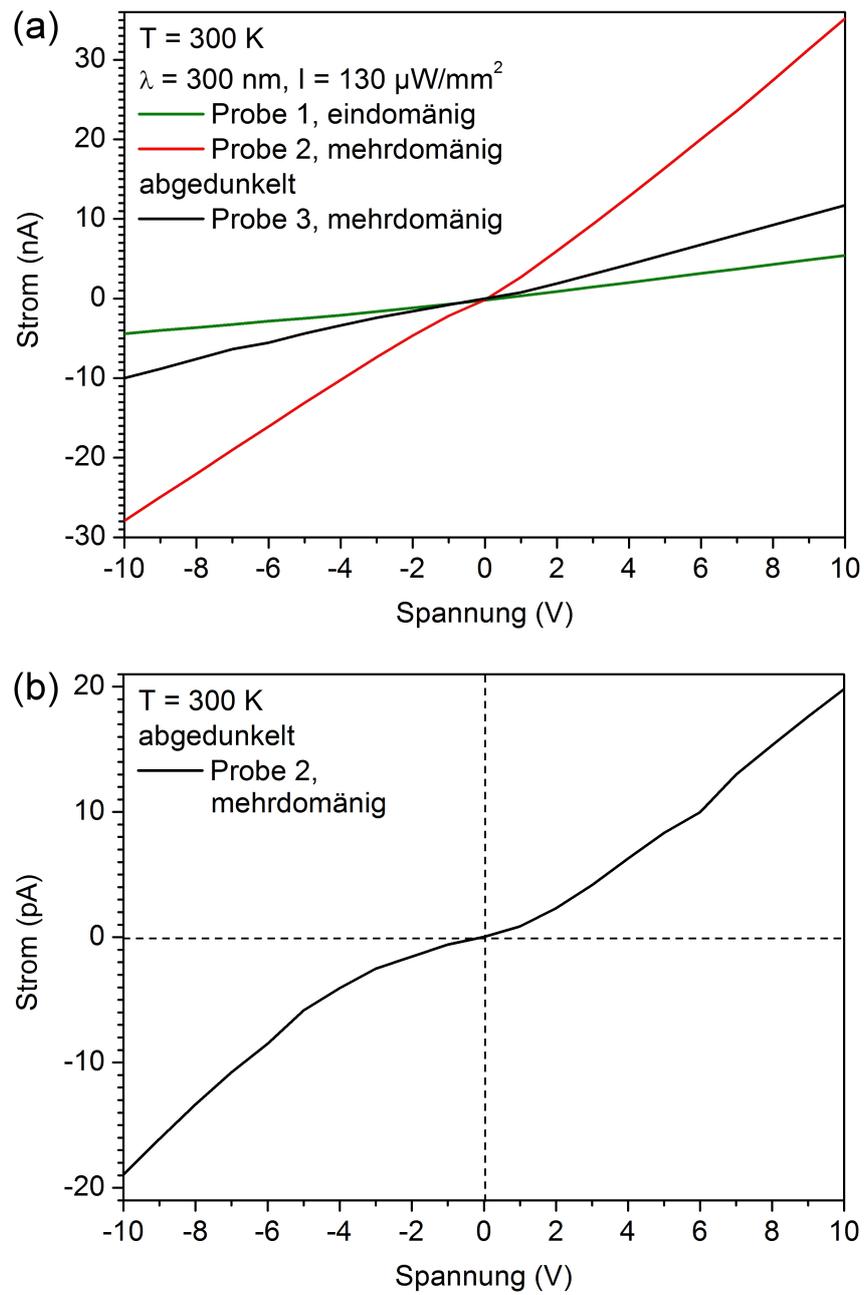


Abbildung 3.18: Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben 1, 2 und 3 im abgedunkelten und beleuchteten Zustand.

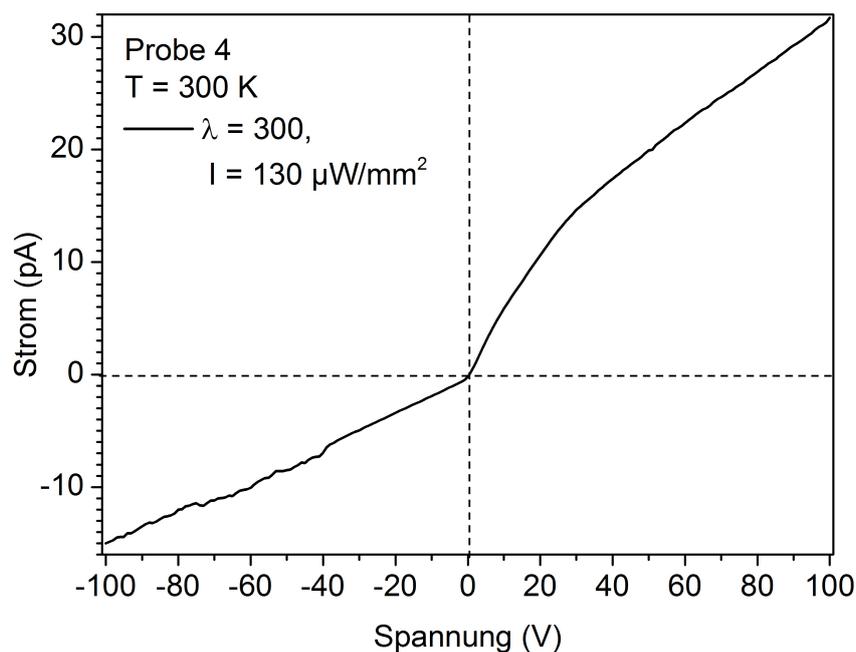


Abbildung 3.19: Probe 4: Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 300 nm und der Intensität $130 \mu\text{W}/\text{mm}^2$.

gefahren.

In Abbildung 3.20 ist die spektrale Abhängigkeit des Photostroms für die Proben 1, 2 und 3 dargestellt. Für alle drei Proben ist der Photostrom bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 300 nm maximal. Diese Wellenlänge entspricht einer Photonenenergie von 4,13 eV, was etwas größer als die Bandlücke von LiNbO_3 ist, so dass die Anregung von Elektron-Loch-Paaren durch Inerbandübergänge der dominierende Mechanismus für die Generation der Ladungsträger ist.

Die Photoleitfähigkeit in den Proben 1 und 2 tritt nur in einem engen spektralen Bereich um 300 nm auf [siehe Abb. 3.20(a)]. Probe 3 zeigt hingegen schon ab 550 nm erhöhte Leitfähigkeit, wobei auch hier die stärkste Photoleitfähigkeit in einem engen Spektralbereich um 300 nm auftritt [siehe Abb. 3.20(b)].

Zum Vergleich der Breite des spektralen Bereichs mit der stärksten Photoleitfähigkeit wurden für die einzelnen Proben die gemessenen Photoströme auf den Wert bei 300 nm normiert. Abbildung 3.20(c) kann entnommen werden, dass die Photoleitfähigkeit der Probe 1 zwischen 320 nm und 280 nm auftritt. Die Photoleitfähigkeit der mehrdomänigen Proben 2 und 3 tritt in einem breiteren Bereich zwischen 340 nm und 270 nm auf. Diese spektralen Intervalle entsprechen einer energetischen Breite von 0,56 eV im Fall der

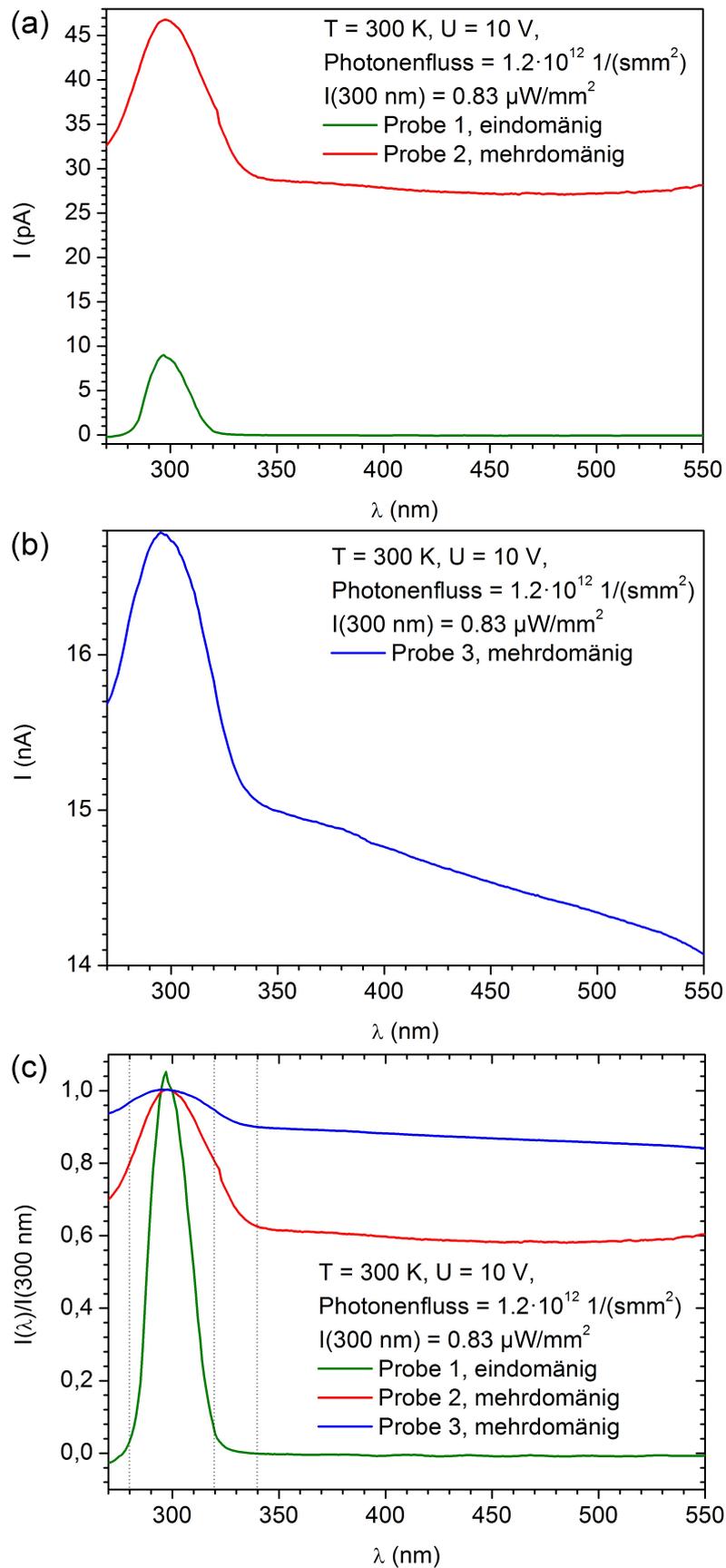


Abbildung 3.20: Spektrale Abhängigkeit des Photostroms bei Beleuchtung mit konstantem Photonenfluss: (a) Probe 1 und Probe 2, (b) Probe 3, (c) Photostrom der Proben 1, 2 und 3 normiert auf den Wert bei 300 nm.

eindomänigen Probe und 0,94 eV im Fall der mehrdomänigen Proben. Es ist nicht davon auszugehen, dass die energetische Breite der Photostrompeaks durch die energetische Breite des Valenz- und Leitungsbandes bedingt ist, da für die Bandbreiten Werte größer als 1,5 eV berechnet wurden [160].

Es scheint plausibler anzunehmen, dass die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration an der unbeleuchteten Probenseite für die Abnahme der Photoleitfähigkeit mit sinkender Wellenlänge verantwortlich ist. Wie Abbildung 3.10 entnommen werden kann beträgt der optische Absorptionskoeffizient bei 300 nm $\alpha = 25,6 \text{ mm}^{-1}$ und steigt mit sinkender Wellenlänge weiter an. Die Lichtintensität in der Probentiefe z ist mit der Lichtintensität an der Probenoberfläche I_0 wie folgt verknüpft:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha z) \quad (3.39)$$

Bei einer Probendicke von $d = 0,3 \text{ mm}$ und einer Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 300 nm stehen an der unbeleuchteten Probenseite nur noch 0,46 % der ursprünglichen Lichtintensität zur Generation von Elektron-Loch-Paaren zur Verfügung. Für noch kleinere Wellenlängen und damit größere Absorptionskoeffizienten kommt noch weniger Licht an der lampenabgewandten Seite an, wodurch dort die Ladungsträgerkonzentration entsprechend sinkt. Dies führt zu einer geringeren Leitfähigkeit der Probe an der lampenabgewandten Seite und limitiert somit den gemessenen Photostrom.

3.5.5 Intensitätsabhängigkeit des Photostroms

Wie in Abschnitt 3.2.5 dargestellt wurde, können durch Auswertung der Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit bzw. des Photostroms Rückschlüsse auf die beteiligten Generations- und Rekombinationsprozesse gezogen werden. Die verwendeten Raten-gleichungen enthalten jedoch zu viele unbekannte Parameter, um hier eine quantitative Auswertung für die photoinduzierte Domänenwandleitfähigkeit vornehmen zu können. Außerdem müsste für eine quantitative Analyse auch der Einfluss der räumlichen Inhomogenität der Beleuchtung und der Einfluss der Bandverbiegung und Raumladungszone an den Domänenwänden berücksichtigt werden. Deshalb soll an dieser Stelle versucht werden, durch Vergleich der Intensitätsabhängigkeiten des Photostroms in den eindomänigen und mehrdomänigen Proben bei verschiedenen Wellenlängen qualitative Aussagen über die Prozesse an der Domänenwand zu treffen.

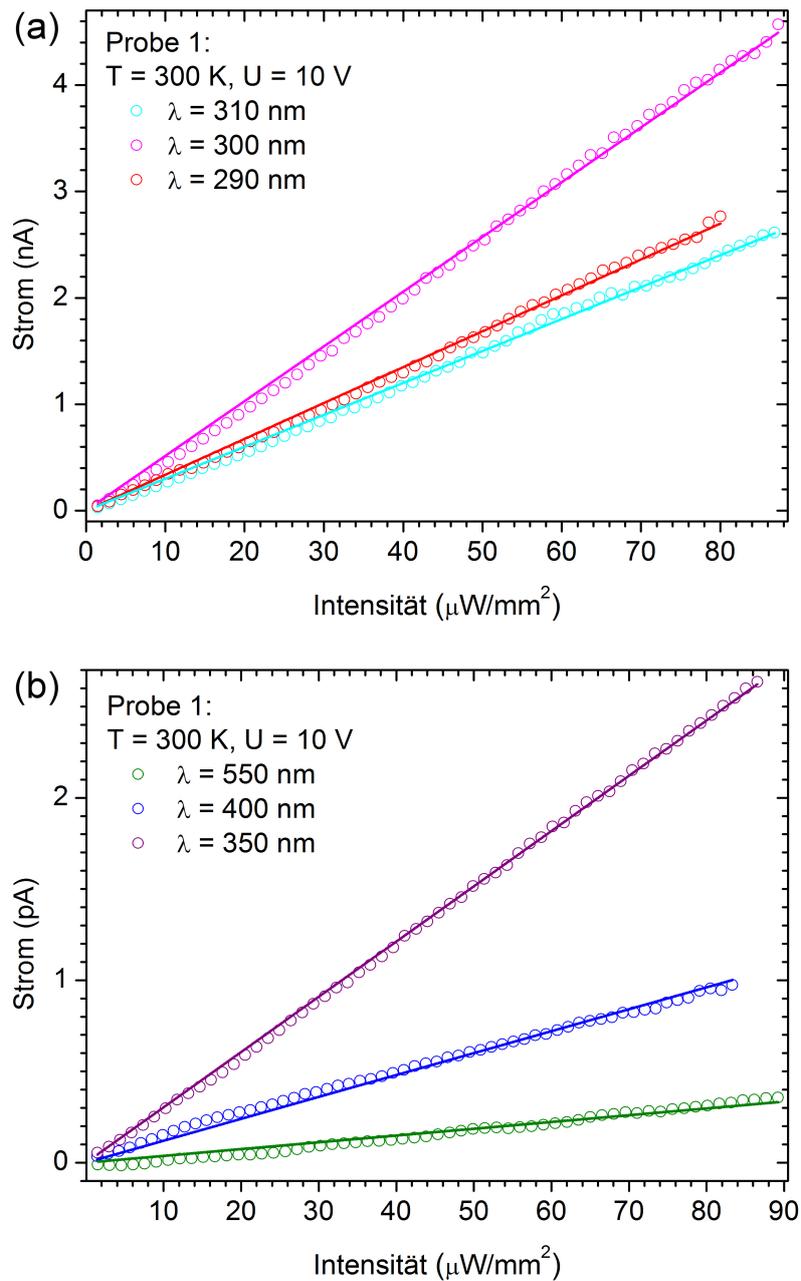


Abbildung 3.21: Probe 1: Strom als Funktion der Lichtintensität bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer (a) bzw. kleiner (b) als der Bandlücke. Die Punkte kennzeichnen die Messwerte und die durchgezogenen Linien lineare Ausgleichsfunktionen.

3.5.5.1 Probe 1

Wie Abbildung 3.21 entnommen werden kann, hängt der Photostrom durch die eindomänige Probe 1 bei Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner und größer als der Bandlücke linear von der Lichtintensität ab. Dies ist im Einklang mit den Vorhersagen des Ein-Zentrum-Modells. In Tabelle 3.4 sind die zu den Messwerten bestimmten Ausgleichsfunktionen zusammengestellt.

Für die Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke kommen in dieser Probe als photoaktive Zentren nur die Eisenverunreinigungen in Frage. Die Eisendichte in nominell undotiertem LiNbO_3 wird für gewöhnlich mit 5 ppm angegeben [24, 178, 135], was einer Fe-Defektdichte von 10^{17} cm^{-3} entspricht. Da die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke auch linear ist, kann geschlussfolgert werden, dass die Dichte der photogenerierten Ladungsträger viel kleiner ist als die Dichte der Eisen-Defekte und die Rekombination der Elektron-Loch-Paare hauptsächlich über die Eisen-Defekte stattfindet.

Um diese Bedingung zu überprüfen, sollen die photogenerierten Ladungsträgerdichten abgeschätzt werden. Hierzu muss zuerst die Mobilität der photogenerierten Elektronen bzw. Elektronpolaronen aus dem gemessenen Anstieg des Photostroms als Funktion der Lichtintensität $\partial T_{ph}/\partial I$ wie folgt abgeschätzt werden: Bei der Bildung der Ableitung des Photostroms

$$I_{ph} = eU \frac{A}{d} \mu n_{ph} \quad (3.40)$$

nach der Lichtintensität weist nur die Elektronendichte eine Intensitätsabhängigkeit auf

$$\frac{\partial I_{ph}}{\partial I} = eU \frac{A}{d} \mu \frac{\partial n_{ph}}{\partial I} \quad , \quad (3.41)$$

womit sich mit Gleichung (3.18) folgender Ausdruck ergibt:

$$\frac{\partial I_{ph}}{\partial I} = eU \frac{A}{d} \mu \frac{\lambda}{hc} \frac{S_1}{R_1} \frac{N_1^-}{N_1^0} \quad . \quad (3.42)$$

Gleichung (3.42) kann nach der Mobilität μ aufgelöst werden:

$$\mu = \frac{\frac{\partial I_{ph}}{\partial I}}{eU \frac{A}{d} \frac{\lambda}{hc} \frac{S_1}{R_1} \frac{N_1^-}{N_1^0}} \quad , \quad (3.43)$$

Der Photoneinfangquerschnitt des Fe^{2+} bei der Wellenlänge 532 nm wird in der

Literatur als

$$S_1 = 9,3 \cdot 10^{-23} m^2$$

und die Rekombinationsrate als

$$R_1 = 10^{-15} \frac{m^3}{s}$$

angegeben [26]. Das Verhältnis der Konzentrationen der gefüllten und ionisierten Störstellen N_1^-/N_1^0 entspricht im Fall von Eisen-Defekten dem Konzentrationsverhältnis $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ welches als 0,1 bis 0,2 angegeben wird [197]. Die Fläche der Kontaktelektroden $A = 4,15 \text{ mm}^2$, die Probendicke $d = 300 \text{ } \mu\text{m}$ und die Messspannung $U = 10 \text{ V}$ sind bekannt und mit dem bei 550 nm gemessenen Anstieg des Photostroms

$$\frac{\partial I_{ph}}{\partial I} = 3,7 \frac{fA \text{ mm}^2}{\mu W}$$

ergibt sich aus Gleichung 3.43 für die Mobilität bei 300 K:

$$\mu = 0,03 \text{ bis } 0,06 \frac{cm^2}{Vs} \quad . \quad (3.44)$$

Dieser Wert ist etwas kleiner aber dennoch vergleichbar mit dem in der Literatur für (reduziertes) $LiNbO_3$ berichteten Wert von $0,8 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ [138].

Mit der Mobilität lässt sich die Dichte der Photoelektronen aus den gemessenen Photostromwerten berechnen. Der Photostrom bei Beleuchtung mit $\lambda = 550 \text{ nm}$ und $I = 89 \text{ } \mu\text{W}/\text{mm}^2$ beträgt:

$$I_{ph}(550 \text{ nm}, 89 \text{ } \mu\text{W}/\text{mm}^2) = 3,56 \cdot 10^{-13} \text{ A}$$

und damit ergibt sich für die Elektronendichte:

$$n_{ph}(550 \text{ nm}, 89 \text{ } \mu\text{W}/\text{mm}^2) = 2,7 \text{ bis } 5,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$$

Die Dichte der mit Licht der Wellenlänge 300 nm aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregten Elektronen lässt sich ebenfalls mit der Mobilität aus Gleichung (3.43) aus dem bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ gemessenen Photostrom berechnen. Diese Annahme ist berechtigt, da einerseits die Mobilität eines photogenerierten Elektrons nicht von seinem Ursprung abhängt und andererseits die Mobilität der photogenerierten Löcher vernachlässigt werden kann, da diese stark gebundene kleine Polaronen bilden (siehe auch Abschnitt 3.2.4).

$\lambda = 290 \text{ nm}$	$I_{ph} = 33,7 \text{ pAmm}^2/\mu\text{W} \cdot I$
$\lambda = 300 \text{ nm}$	$I_{ph} = 51,5 \text{ pAmm}^2/\mu\text{W} \cdot I$
$\lambda = 310 \text{ nm}$	$I_{ph} = 30 \text{ pAmm}^2/\mu\text{W} \cdot I$
$\lambda = 350 \text{ nm}$	$I_{ph} = 30,3 \text{ fAmm}^2/\mu\text{W} \cdot I$
$\lambda = 400 \text{ nm}$	$I_{ph} = 12 \text{ fAmm}^2/\mu\text{W} \cdot I$
$\lambda = 550 \text{ nm}$	$I_{ph} = 3,7 \text{ fAmm}^2/\mu\text{W} \cdot I$

Tabelle 3.4: Probe 1: Ausgleichsfunktionen für die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Damit lässt sich aus dem gemessenen Photostrom

$$I_{ph}(300 \text{ nm}, 87,3 \mu\text{W}/\text{mm}^2) = 4,57 \cdot 10^{-9} \text{ A}$$

folgende photogenerierte Elektronendichte:

$$n_{ph}(300 \text{ nm}, 87,3 \mu\text{W}/\text{mm}^2) = 3,4 \text{ bis } 6,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

berechnen. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die Dichte der Eisen-Defekte $N_{Fe} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, womit die Bedingung für eine lineare Intensitätsabhängigkeit des Photostroms im Fall der Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke erfüllt ist.

3.5.5.2 Probe 2

Der Photostrom durch die mehrdomänige Probe 2 hängt bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke [siehe Abb. 3.22(a)] nichtlinear von der Lichtintensität ab. Wie Tabelle 3.5 entnommen werden kann ist der Photostrom nicht proportional zu $I^{0,5}$, so dass eine direkte Elektron-Loch-Rekombination nicht den dominierenden Rekombinationsprozess darstellt. Dieses Verhalten wäre sowohl mit dem Ein-Zentrum-Modell (siehe Gleichung (3.26)) als auch mit dem Zwei-Zentren-Modell vereinbar.

Bei Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke [siehe Abb. 3.22(b)] weist der Photostrom ebenfalls eine sublineare Intensitätsabhängigkeit der Form $I_{ph} \propto I^x$ mit $x \approx 0,7$ auf (siehe Tabelle 3.5). Da in diesem Fall keine Anregung von Elektron-Loch-Paaren möglich ist, kommt nur das Zwei-Zentren-Modell zur Beschreibung der Intensitätsabhängigkeit in Frage. Das heißt, dass neben den tiefen $\text{Fe}^{3+/2+}$ -Störstellen eine weitere flache Störstelle an der Generation und Rekombination von Ladungsträgern beteiligt ist. In LiNbO_3 wird für gewöhnlich das gebundene Elektronenpolaron $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ als flache

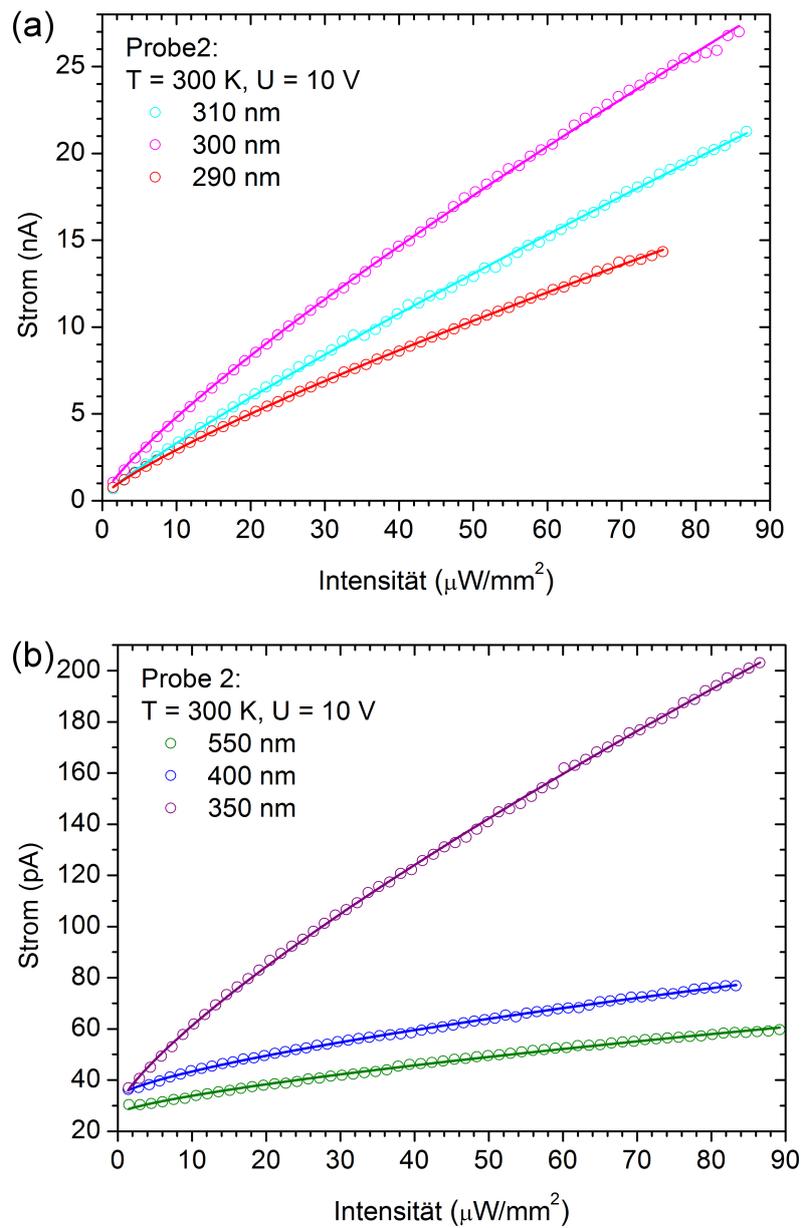


Abbildung 3.22: Probe 2: Strom als Funktion der Lichtintensität bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer (a) bzw. kleiner (b) als der Bandlücke. Die Punkte kennzeichnen die Messwerte und die durchgezogenen Linien sublineare Ausgleichsfunktionen.

$\lambda = 290 \text{ nm}$	$I_{ph} = 409 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,82}$
$\lambda = 300 \text{ nm}$	$I_{ph} = 685 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,83}$
$\lambda = 310 \text{ nm}$	$I_{ph} = 405 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,88}$
$\lambda = 350 \text{ nm}$	$I_{ph} = 5,2 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,79}$
$\lambda = 400 \text{ nm}$	$I_{ph} = 1,9 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,71}$
$\lambda = 550 \text{ nm}$	$I_{ph} = 1,3 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,72}$

Tabelle 3.5: Probe 2: Ausgleichsfunktionen für die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Störstelle diskutiert [26]. Da die Magnesiumdotierung in den hier untersuchten Proben bei 5% lag, ist davon auszugehen, dass die Konzentration der $Nb_{Li}^{4\bullet}$ -Defekte vernachlässigbar ist (siehe Abschnitt 3.2.3), womit diese als flache Störstelle nicht in Frage kommen. Da der Photostrom in den mehrdomänigen Proben im wesentlichen durch die Domänenwände geleitet wird, ist es naheliegend anzunehmen, dass sich die flachen Störstellen ebenfalls im Bereich der geladenen Domänenwände befinden.

3.5.5.3 Probe 3

In Abbildung 3.23 ist der reine Photostrom (ohne den Dunkelstrom von ca. 16 nA) durch die Probe 3 als Funktion der Lichtintensität dargestellt. Der Unterschied zur Probe 2 ist bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke nur minimal. Bei Beleuchtung mit Photonenenergien kleiner als der Bandlücke lassen sich allerdings einige Unterschiede erkennen. Der Photostrom ist deutlich höher als im Fall der Probe 2 und zeigt auch proportional eine größere Steigerung mit zunehmender Lichtintensität. Der Photostrom weist eine lineare Abhängigkeit von der Lichtintensität für kleine Lichtintensitäten und eine sublineare Abhängigkeit für große Lichtintensitäten auf (siehe Tabelle 3.6). Die Messdaten lassen sich aber im gesamten Intensitätsintervall mit der Funktion (3.33) anpassen, was auf die Gültigkeit des Zwei-Zentren-Modells deutet. Die lineare Intensitätsabhängigkeit bei kleinen Lichtintensitäten würde im Rahmen des Zwei-Zentren-Modells bedeuten, dass die thermische Generationsrate von Ladungsträgern aus der flachen Störstelle für diese Lichtintensitäten wesentlich größer ist als die optische Generationsrate [siehe Glg. (3.35)]. Da im Fall der Probe 2 kein linearer Bereich in der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms beobachtet werden konnte und auch der Dunkelstrom in Probe 3 um drei Größenordnungen höher liegt als in der Probe 2 [siehe Abb. 3.14(b)], lässt sich schließen, dass die flachen Störstellen in den geladenen Domänenwänden in Probe 3 entweder wesentlich zahlreicher oder energetisch näher am Leitungsband sind. Leider

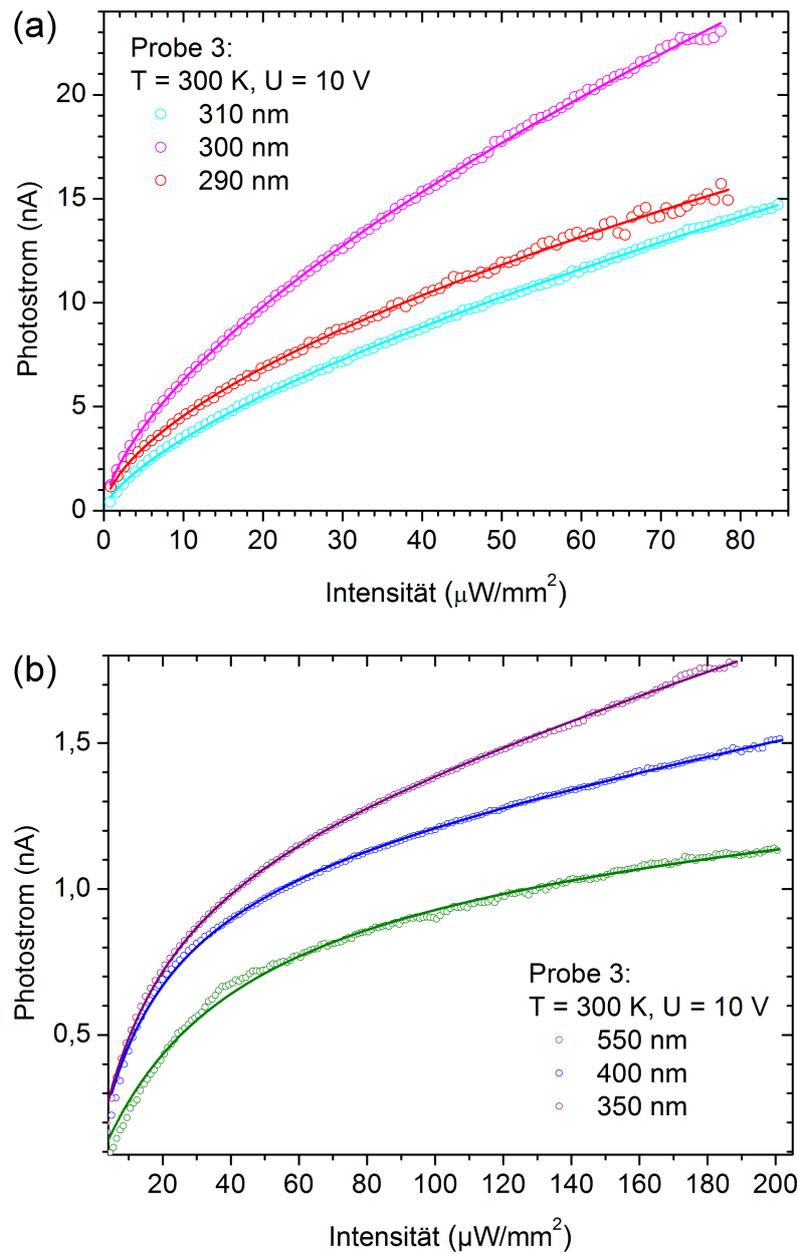


Abbildung 3.23: Probe 3: Photostrom als Funktion der Lichtintensität bei Beleuchtung mit Photonenenergien größer (a) bzw. kleiner (b) als der Bandlücke. Die Punkte kennzeichnen die Messwerte und die durchgezogenen Linien sublineare Ausgleichsfunktionen. In Abbildung (a) wurde die Funktion (3.33) als Ausgleichsfunktion verwendet.

λ	Intensität	Ausgleichsfunktion
290 nm	0 – 80 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 1,16 \text{ nA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,59}$
300 nm	0 – 80 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 1,43 \text{ nA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,64}$
310 nm	0 – 80 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 0,73 \text{ nA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,68}$
350 nm	0 – 10 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 50,1 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^1$
	30 – 180 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 239 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,38}$
400 nm	0 – 10 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 45 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^1$
	30 – 200 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 277,4 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,32}$
550 nm	0 – 20 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 21,9 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^1$
	40 – 200 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	$I_{ph} = 203,5 \text{ pA}(I \cdot \text{mm}^2/\mu\text{W})^{0,33}$

Tabelle 3.6: Probe 3: Ausgleichsfunktionen für die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei unterschiedlichen Wellenlängen.

bietet die Auswertung der an die Messwerte angepassten Ausgleichsfunktion (3.33) keine Möglichkeit weitere Schlüsse über die Eigenschaften dieser flachen Störstellen zu ziehen, da die Fitparameter zu viele gegenseitige Abhängigkeiten aufweisen.

3.5.5.4 Probe 4

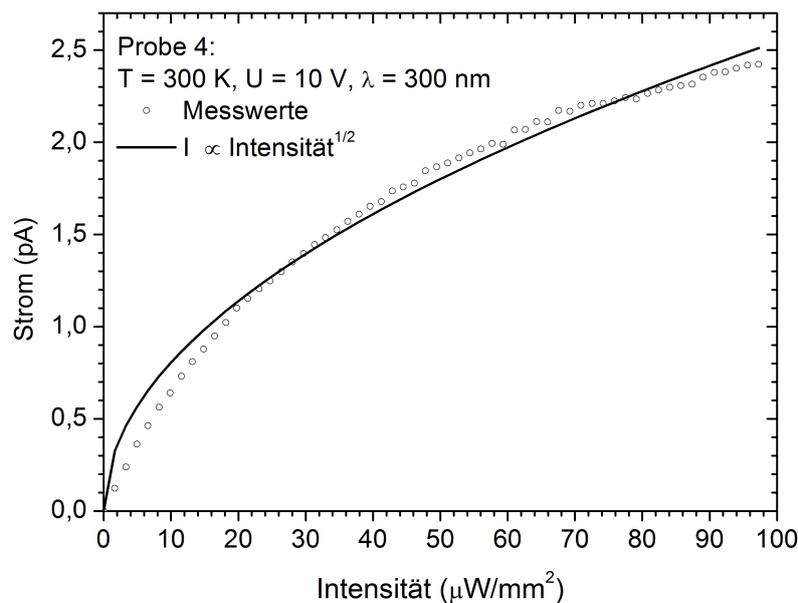


Abbildung 3.24: Probe 4: Photostrom als Funktion der Lichtintensität bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 300 nm.

In Abbildung 3.24 ist der Photostrom durch die Probe 4 als Funktion der Lichtintensität bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 300 nm dargestellt. Der gemessene Photostrom lässt sich durch folgende Funktion darstellen:

$$I_{ph} = 0,255 \text{ pA} \cdot \left[I \cdot \frac{\text{mm}^2}{\mu\text{W}} \right]^{1/2}$$

Die Proportionalität des Photostroms zur Quadratwurzel der Lichtintensität deutet darauf hin, dass die Dichte der photogenerierten Ladungsträger in der Probe 4 durch die direkte Rekombination von Elektronen und Löchern bestimmt wird. Der Grund für den Unterschied zu der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms in den Proben 1, 2 und 3 liegt höchstwahrscheinlich in der abweichenden Kontaktierung und Beleuchtung. Bei den Proben 1, 2 und 3 findet der Stromtransport in derselben Richtung wie die Beleuchtung statt (siehe Abbildung 3.11). Bei Probe 4 hingegen fließt der Strom senkrecht zur Beleuchtungsrichtung (siehe Abbildung 3.13). Da bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 300 nm die Lichtintensität und damit die Dichte der photogenerierten Elektron-Loch-Paare von der lampenzugewandten zur lampenabgewandten Probenseite exponentiell abnimmt, wird im Fall der Proben 1 bis 3 der Photostrom durch die Ladungsträgerkonzentration an der unbeleuchteten Probenseite und im Fall der Probe 4 durch die viel höhere Ladungsträgerkonzentration an der beleuchteten Probenseite bestimmt. Die Dichte der photogenerierten Ladungsträger an der lampenzugewandten Seite ist in Probe 4 offensichtlich wesentlich höher als die Dichte der Eisen-Defekte, so dass die direkte Rekombination der Elektron-Loch-Paare der dominierende Prozess ist. Dies erklärt auch den gemessenen Unterschied der Aktivierungsenergien der Rekombinationsrate zwischen den Proben 1 bis 3 und der Probe 4 (siehe Abschnitt 3.5.1).

3.5.6 Relaxation des Photostroms

Weitere Informationen über die Rekombination und Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger konnten durch Auswertung der Relaxation des Photostroms gewonnen werden. Hierzu wurden die Proben zuerst 10 min lang mit Licht der Wellenlänge 300 nm und der Intensität $130 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ beleuchtet und anschließend abgedunkelt. Die Messung des Stromes erfolgte mit einer Zeitauflösung von 2 s bei den Proben 1, 2 und 4 und mit einer Zeitauflösung von 0,2 s bei der Probe 3. Die Messspannung für die Proben 1 bis 3 betrug 10 V und für die Probe 4 100 V.

In den Abbildungen 3.25 sind die gemessenen Stromwerte logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen, wobei die Beleuchtung zum Zeitpunkt $t = 0$ abgeschaltet wurde. $I(t = 0)$

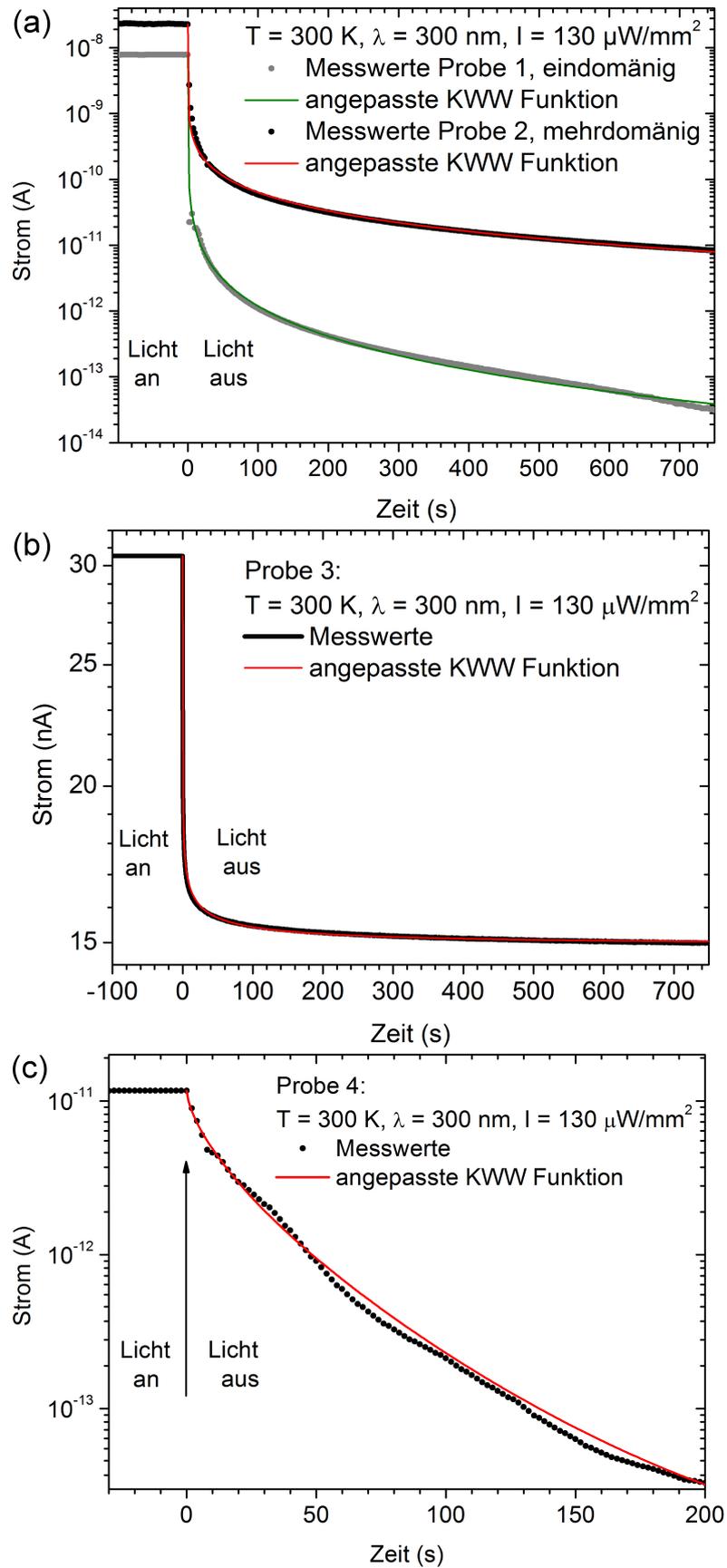


Abbildung 3.25: Relaxation des Photostroms bei 300 K nach Abschaltung der Beleuchtung.

entspricht somit dem stationären Photostrom durch die Probe, welcher mit fortschreitender Zeit auf einer Zeitskala von Stunden gegen den Dunkelstrom I_d abklingt. Wie den Abbildungen entnommen werden kann, lassen sich die Messdaten nicht durch eine einfache exponentielle Relaxation der Form:

$$I(t) = I_d + [I(0) - I_d] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.45)$$

beschreiben. Auch unter Verwendung einer Superposition von 2 oder 3 verschiedenen Lebensdauern τ lässt sich keine zufriedenstellende Ausgleichfunktion für die Messwerte bilden. Vielmehr lassen sich die Messwerte durch folgende gestreckte Exponentialfunktion, auch als KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS-Funktion [105, 207] (KWW-Funktion) bezeichnet, darstellen:

$$I(t) = I_d + [I(0) - I_d] \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta\right] \quad \text{mit } 0 < \beta < 1 \quad . \quad (3.46)$$

Die KWW-Funktion stellt ein universelles Relaxationsverhalten in ungeordneten Festkörpern dar und wird als eine Überlagerung sehr vieler exponentieller Relaxationsprozesse mit verschiedenen Lebensdauern interpretiert [29], wobei β^{-1} ein Maß für die Breite der Verteilung der Lebensdauern darstellt. Die Bedeutung des Parameters τ_{KWW} in Gleichung (3.46) ist weniger ersichtlich, da der Wert von τ_{KWW} nicht eindeutig mit einer Verteilung der Lebensdauern verbunden ist. Eine mögliche Abschätzung der mittleren Lebensdauer $\langle \tau \rangle$ wurde von ALVAREZ et al. [5] wie folgt angegeben ¹:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_{KWW}}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad . \quad (3.47)$$

Die Tatsache, dass die hier untersuchten Proben eine Relaxation des Photostroms gemäß Gleichung (3.46) aufweisen, zeugt von der ungeordneten Natur und der hohen intrinsischen Defektdichte von LiNbO₃. Eine derartige gestreckt-exponentielle Relaxation mit $\tau_{KWW} = 10 - 200 \mu s$ und $\beta = 0,27 - 0,37$ wurde auch in zahlreichen optischen Pump-Probe Messungen der Rekombinationsdynamik von photogenerierten Polaronen in unterschiedlich dotierten LiNbO₃ Kristallen beobachtet [14, 78, 104].

Die durch Anpassen der Funktion (3.46) an die Messwerte bestimmten Parameter τ_{KWW} , β und die gemäß Gleichung 3.47 berechneten Mittelwerte $\langle \tau \rangle$ sind in Tabelle 3.7 zusammengestellt. Es fällt auf, dass die Lebensdauern τ_{KWW} und $\langle \tau \rangle$ für die einkomponentige Probe 1 deutlich kleiner sind als für die mehrkomponentigen Proben. Eine mögliche

¹ $\Gamma(x)$ bezeichnet hierbei die Gammafunktion.

Probe 1	$\tau_{KWW} = 170 \mu s$	$\beta = 0,16$	$\langle \tau \rangle = 0,196 s$
Probe 2	$\tau_{KWW} = 760 \mu s$	$\beta = 0,15$	$\langle \tau \rangle = 1,971 s$
Probe 3	$\tau_{KWW} = 158 ms$	$\beta = 0,19$	$\langle \tau \rangle = 27,8 s$
Probe 4	$\tau_{KWW} = 12,3 s$	$\beta = 0,66$	$\langle \tau \rangle = 16,5 s$

Tabelle 3.7: Lebensdauer der photogenerateden Ladungsträger in den untersuchten LiNbO₃-Proben. τ_{KWW} und β bezeichnen die Parameter der KWW-Funktion (3.46) und $\langle \tau \rangle$ die mittlere Lebensdauer gemäß Gleichung (3.47).

Deutung hierfür wäre, dass in den mehrdomänigen Proben die in der Raumladungszone im Bereich der geladenen Domänenwände photogenerateden Elektron-Loch-Paare getrennt werden und die Elektronpolaronen sich stark an den positiv geladenen Head-to-Head-Domänenwänden anreichern. Durch diese räumliche Trennung der Elektron-Loch-Paare wird die Rekombination dieser unterdrückt, was zu einer Erhöhung der Lebensdauer der photogenerateden Ladungsträger führt.

3.6 Diskussion

3.6.1 Bandverbiegung an der geladenen Domänenwand

Es soll nun der Versuch unternommen werden, ein qualitatives Modell der geladenen Domänenwände in LiNbO_3 zu konstruieren und auf Konsistenz mit den vorgestellten Messergebnissen zu prüfen. Wie der Arbeit von SCHRÖDER et al. [162] entnommen werden kann, weisen die Head-to-Head-Domänenwände in mit 5% Magnesium dotiertem LiNbO_3 im Mittel eine Domänenwandneigung $\alpha = 0,225^\circ$ auf. Mit der Spontanpolarisation $P_S = 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [67, 197] ergibt sich aus der Gleichung (3.2) folgende positive Flächenladungsdichte an der Domänenwand:

$$s_{DW} = 2P_S \sin(\alpha) = 0,63 \mu\text{Ccm}^{-2} = e \cdot 3,9 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \quad . \quad (3.48)$$

Diese gebundene Ladungsdichte wird zu einer Verbiegung des Leitungsbands unter das Fermi-niveau und damit zu einer Anreicherung von negativer Abschirmladung an der geladenen Domänenwand führen. Die Möglichkeit der Ausbildung einer solchen geladenen Domänenwand muss also empfindlich von dem Vorhandensein von hinreichend beweglichen Ladungsträgern abhängen. Im Fall der hier untersuchten magnesiumdotierten Proben kommen nur thermisch angeregte Elektronen aus Eisen-Verunreinigungen in Frage. Ein Banddiagramm der geladenen Domänenwand in LiNbO_3 ist in Abbildung 3.26 skizziert.

Ein solches Modell wurde von ELISEEV et al. [47] für geladene Domänenwände in n-dotiertem LiNbO_3 berechnet. Die Donatorkonzentration wurde mit 10^{17}cm^{-3} angesetzt und das Donatorniveau wurde mit 0,1 eV unter dem Leitungsband angenommen. Die Berechnungen ergaben für die Breite der Raumladungszone weitestgehend unabhängig von Donatorkonzentration und Domänenwandneigungswinkel $W \approx 10 \text{nm}$. Die berechneten Werte für die Bandverbiegung hängen empfindlich von dem Neigungswinkel der Domänenwand ab. So wurden für α zwischen $4,5^\circ$ und 90° Bandverbiegungen von 0,4 eV und 3 eV berechnet.

Für die Dichte der Eisen-Defekte in den hier untersuchten Proben kann ebenfalls 5 ppm und damit 10^{17}cm^{-3} angenommen werden [24, 135, 178]. Die Fe^{2+} -Defekte liegen allerdings bei $E_D = 1,1$ bis 1,8 eV unterhalb des Leitungsbands [157, 215], was wesentlich tiefer als 0,1 eV ist. Dies hat zur Folge, dass die Bandverbiegung an der geladenen Domänenwand in den hier untersuchten Proben wesentlich stärker ausfallen wird als die berechneten Werte in [47]. Da die Bandverbiegung wenigstens bis zum Fermi-niveau erfolgen muss, um eine hinreichende Anreicherung von Elektronen an der Domänenwand zu

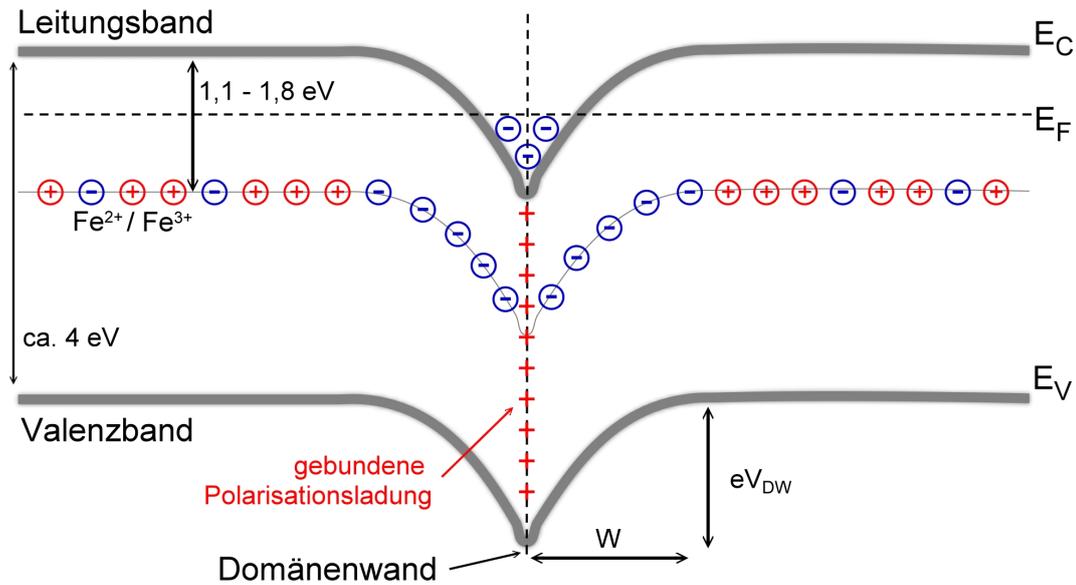


Abbildung 3.26: Banddiagramm des LiNbO₃ mit einer geladenen Head-to-Head-Domänenwand. Die energetische Position des Valenzbands ist mit E_V , die des Fermi-niveaus mit E_F und die des Leitungsbands mit E_C gekennzeichnet. Die gebundene positive Polarisationsladung an der Domänenwand führt zur Ausbildung einer Bandverbiegung eV_{DW} und zur Anreicherung von Elektronen an der Domänenwand.

bewirken, kann $eV_{DW} = E_C - E_F$ als untere Grenze für eine Abschätzung der Bandverbiegung gewählt werden. Da aufgrund der 4 eV großen Bandlücke die thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband vernachlässigbar klein ist, kann die Fermienergie wie folgt abgeschätzt werden:

$$E_F \approx E_C - \frac{1}{2}E_D \approx 3,1 - 3,4 \text{ eV} \quad .$$

Die Bandverbiegung muss daher größer als 0,6 eV sein.

3.6.2 Rolle der Grenzfläche zwischen LiNbO₃ und Kontaktelektrode

Zur vollständigen Abschirmung der gebundenen Polarisationsladungsdichte an der Domänenwand wird eine Elektronendichte von

$$n_{DW} = \frac{s_{DW}}{2W} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (3.49)$$

benötigt. Um einen Vergleich dieser Elektronendichte mit den gemessenen Domänenwandleitfähigkeiten aus Abschnitt 3.5.1 vornehmen zu können, wird ein Wert für die Elektro-

nenmobilität benötigt.

In Abschnitt 3.5.5.1 wurde bei 300 K für die Mobilität der photogenerierten Elektronpolaronen im Kristallvolumen $\mu = 0,03$ bis $0,06 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Die in Abschnitt 3.5.1 vorgestellten Messungen der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur für die eindomänige und die mehrdomänigen magnesiumdotierten Proben mit und ohne Beleuchtung haben eine qualitativ ähnliche Transportcharakteristik mit vergleichbaren Hoppingenergien gezeigt. Diese konnte dem Hopping von freien Elektronpolaronen zugeordnet werden. Es ist gerechtfertigt anzunehmen, dass die Mobilität der Elektronpolaronen an der Domänenwand nicht wesentlich kleiner sein wird als im Bulk. Aufgrund der höheren Elektronendichte an der Domänenwand und der damit einhergehenden Erhöhung des Überlapps der Wellenfunktionen der einzelnen Polaronen müsste die Mobilität an der Domänenwand eher größer werden, womit die Werte aus Abschnitt 3.5.5.1 eine gute Abschätzung nach unten liefern. Mit dieser Mobilität und der Elektronendichte, die für eine vollständige Abschirmung der gebundenen Domänenwandladung benötigt wird [Gleichung (3.49)], würde die Domänenwandleitfähigkeit bereits im abgedunkelten Zustand folgenden Wert annehmen:

$$\sigma_{DW} = e\mu n_{DW} = 1 - 2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-3} \quad . \quad (3.50)$$

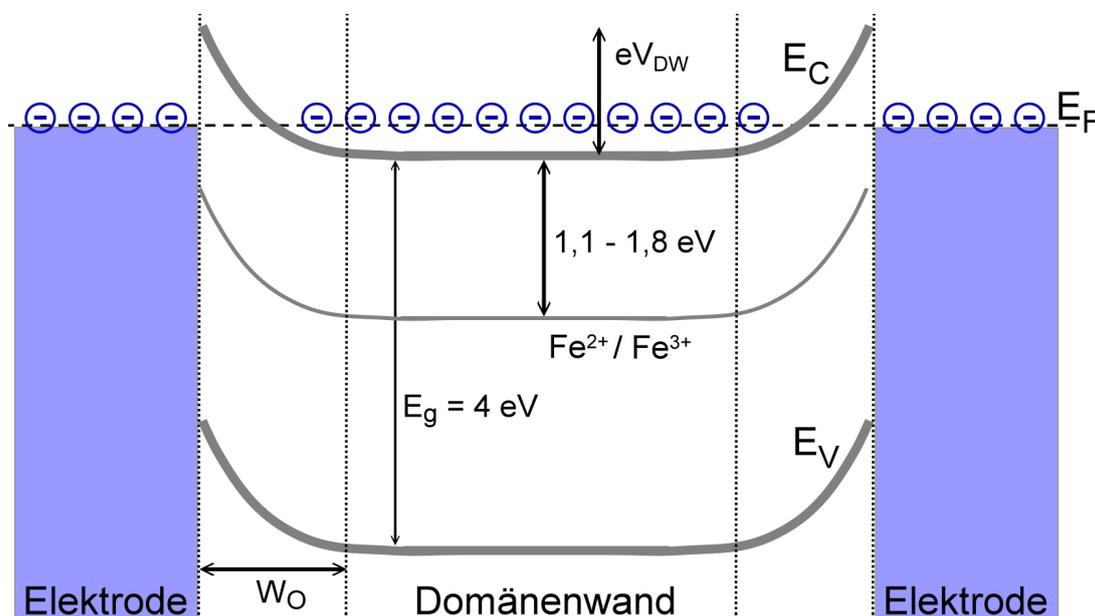


Abbildung 3.27: Banddiagramm einer mit Metallelektroden kontaktierten geladenen Head-to-Head-Domänenwand in LiNbO₃, bei identischer Austrittsarbeit der beiden Materialien und ohne Oberflächenzustände.

Dieser Wert ist um mindestens drei Größenordnungen höher als die gemessenen Domänenwandleitfähigkeiten mit und ohne Beleuchtung. Die bei 300 K gemessenen Domänenwand-

		σ_{DW} in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	n_{DW} in cm^{-3}
Probe 2	abgedunkelt	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \text{ bis } 2,5) \cdot 10^{13}$
	beleuchtet	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$(4,4 \text{ bis } 8,7) \cdot 10^{14}$
Probe 3	abgedunkelt	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$(0,9 \text{ bis } 1,9) \cdot 10^{15}$
	beleuchtet	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \text{ bis } 4,4) \cdot 10^{15}$

Tabelle 3.8: σ_{DW} bezeichnet die bei 300 K im abgedunkelten Zustand und unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 300 \text{ nm}$ und der Intensität $I = 130 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ gemessenen Domänenwandleitfähigkeiten und n_{DW} die daraus mit der Elektronenmobilität aus Gleichung (3.44) berechneten Elektronendichten.

leitfähigkeiten und die mit der Elektronenmobilität aus Gleichung (3.44) daraus berechneten Elektronendichten sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt. Die berechneten Elektronendichten sind mindestens 3 Größenordnungen zu klein um eine vollständige Abschirmung der Domänenwandladung zu gewährleisten. Eine derart unvollständige Abschirmung entlang der gesamten Domänenwandlänge ist energetisch sehr ungünstig und kann folglich kein stabiler Zustand des Systems sein. Eine mögliche Erklärung für dieses Problem liefert die Betrachtung der Grenzfläche der LiNbO₃-Probe mit den Elektroden. Unter Annahme gleicher Austrittsarbeit für das Elektrodenmaterial und den LiNbO₃-Kristall muss die durch die gebundene Domänenwandladung verursachte Bandverbiegung im Bereich der Domänenwände, bei Annäherung an die Elektrodenfläche verschwinden, da die Elektrode eine Äquipotentialfläche darstellt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.27 dargestellt. An beiden Elektroden bilden sich Barrieren der Höhe $eV_{DW} > E_C - E_F \approx 0,6 \text{ eV}$ und der Breite W_O aus. Die gemessene Leitfähigkeit wird in einer solchen Konfiguration in erster Linie durch die Leitfähigkeit der Domänenwand in der an Ladungsträgern verarmten oberflächennahen Schicht bestimmt.

Eine ähnliche Konfiguration wurde für geladene Head-to-Head-Domänenwände in BaTiO₃ berechnet und ergab eine Breite der Verarmungszone W_O von 75 nm bis zu 1 μm [170, 169]. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Situation in Realität wesentlich komplizierter ist und sowohl W_O als auch eV_{DW} zusätzlich von der Differenz der Austrittsarbeiten des Ferroelektrikums und des verwendeten Elektrodenmaterials abhängen. Eventuell vorhandene Oberflächenzustände im LiNbO₃ würden ebenfalls einen starken Einfluss auf die Bandverbiegung an der Oberfläche haben. Aufgrund der vielen unbekannt Parameter soll an dieser Stelle auf eine Berechnung oder Abschätzung der Breite der Verarmungszone W_O oder der Bandverbiegung an der Oberfläche verzichtet werden.

Die Tatsache, dass die an den magnesiumdotierten Proben gemessenen Strom-Spannungskennlinien (siehe Abschnitt 3.5.3) sowohl im beleuchteten als auch im abgedunkelten Zustand weitestgehend linear waren, deutet auf eine eher kleine Barrierenhöhe bei Verwendung von Cr/Au-Elektroden. Mit dem AFM unter Umgebungsbedingungen mit einer Platin-Iridium beschichteten Spitze gemessene Strom-Spannungskennlinien der mit Licht der Wellenlänge 300 nm beleuchteten Domänenwände haben hingegen ausgeprägtes Diodenverhalten gezeigt [162]. Es ist daher möglich durch geeignete Auswahl des Elektrodenmaterials die Barrierenhöhe zu beeinflussen. Eine systematische Versuchsreihe mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien würde an dieser Stelle helfen, weitere Erkenntnisse über die elektronische Struktur der Grenzfläche zu gewinnen.

3.6.3 Einfluss der Beleuchtung

Im Rahmen des postulierten Modells der geladenen Domänenwände wird die gemessene Domänenwandleitfähigkeit durch die reduzierte Leitfähigkeit der Domänenwände in der an Ladungsträgern verarmten Grenzschicht zur Elektrode bestimmt. Die gemessene photoinduzierte Domänenwandleitfähigkeit, wird daher ebenfalls primär durch die photoinduzierte Erhöhung der Ladungsträgerdichte in dieser Grenzschicht bewirkt.

Die gemessene Intensitätsabhängigkeit der photoinduzierten Domänenwandleitfähigkeit (siehe Abschnitt 3.5.5) weist für die magnesiumdotierten Proben 2 und 3 eine sublineare Charakteristik auf. Im Rahmen des Zwei-Zentren-Modells (siehe Abschnitt 3.2.5.3) weist dies darauf hin, dass zu den tiefen $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Defekten ein weiterer flacher Defektzustand in der Bandlücke hinzukommt. Da die Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit der eindomänigen Referenzprobe 1 linear ist und sich folglich durch das Ein-Zentrum-Modell (siehe Abschnitt 3.2.5.2) mit den $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Defekten als tiefen Störstellen beschreiben lässt, muss die flache Störstelle in den mehrdomänigen Proben auf eine bestimmte Art und Weise mit den geladenen Domänenwänden assoziiert sein.

3.6.4 Dunkelleitfähigkeit der Proben 2 und 3

Eine sehr interessante und unerwartete Beobachtung ist der starke Unterschied der Dunkelleitfähigkeit der geladenen Domänenwände in den Proben 2 und 3. Dies ist erstaunlich da beide Proben aus demselben Wafer stammen und auf beide die gleiche Polungs- und Kontaktierungsmethode angewandt wurde.

Ein möglicher Ansatzpunkt zur Klärung der Ursache dieses Unterschieds liegt in der Dynamik des Polungsprozesses. Um eine möglichst große Anzahl geladener Domänenwände mit geringem Aufwand zu erhalten, wurde durch mehrere Hochspannungspulse eine quasi-zufällige Verteilung unterschiedlich großer Domänen erzeugt. Bei einer derartigen Prozessführung kann die Form, die Größe und vor allem der Neigungswinkel der Domänenwände nur bedingt beeinflusst werden. Da die aufgezählten Eigenschaften einen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Domänenwände haben können, stellt die stochastische Natur des verwendeten Polungsprozesses eine mögliche Erklärung für den beobachteten Unterschied zwischen den Proben 2 und 3 dar.

Die Probenkontaktierung ist ein weiterer Prozessschritt, der geschuldet der einfachen verwendeten apparativen Ausstattung einer gewissen Variabilität unterworfen war. Da beim Aufdampfen der Metallelektroden nur ein Quarzschwinger zur Bestimmung der aufgedampften Filmdicke zur Verfügung stand, dürfte hier das Wachstum der nur 1 nm dicken Chromschicht ein kritischer Prozessschritt gewesen sein. Da eine Überprüfung der Homogenität und Defektfreiheit der Chromschicht nicht vorgenommen wurde, ist es möglich, dass die Chromschicht für eine Probe durchgängig war und für die andere nicht. Damit würde in einer Probe nur eine Grenzfläche zwischen LiNbO_3 und Chrom existieren und in der anderen Probe zusätzlich ein Teil der Probenoberfläche eine Grenzfläche zu Gold bilden. Die Eigenschaften der Grenzflächen von LiNbO_3 zu Chrom und Gold könnten aufgrund des Unterschieds in den Austrittsarbeiten (4,4 eV für Chrom und 4,8 eV für Gold [68]) verschieden sein und den Unterschied in der Dunkelleitfähigkeit der Proben 2 und 3 erklären.

Ausgehend von den in dieser Arbeit vorgestellten Messwerten kann nicht zwischen den oben genannten Szenarien unterschieden werden, allerdings kann festgestellt werden, dass es möglich ist die Dunkelleitfähigkeit der Domänenwände zu beeinflussen. Um die Parameter, welche die Dunkelleitfähigkeit der Domänenwände bzw. der Grenzfläche der Domänenwände zur Metallelektrode bestimmen zu identifizieren, muss eine Studie an einer größeren Probenauswahl mit systematischer Variation der Parameter Domänengröße und Elektrodenmaterial durchgeführt werden.

3.7 Zusammenfassung

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Leitfähigkeit geladener Head-to-Head-Domänenwände in Einkristallen des uniaxialen Ferroelektrikums LiNbO_3 mit und ohne Beleuchtung untersucht.

In Dünnschichten aus ferroelektrischen Materialien wie Blei-Zirkonat-Titanat [70] oder Bismutferrit [165] aber auch in Einkristallen aus LiNbO_3 [162] konnte bereits durch lokale Leitfähigkeitsmessungen mit dem Rasterkraftmikroskop (conductive AFM) eine deutlich erhöhte und stark lokalisierte Leitfähigkeit im Bereich der Domänenwände festgestellt werden. Die geladenen Domänenwände bilden folglich nur wenige Nanometer breite leitfähige Kanäle in einem stark isolierenden Wirtsmaterial. Durch die Möglichkeit der wohldefinierten Formgebung und Anordnung der Domänenwände mittels AFM oder durch lithographische Methoden [75] können diese als nanoskopische und sehr vielseitige Kontakte verwendet werden.

In vorliegender Arbeit wurden die Transporteigenschaften von mit makroskopischen Metallelektroden kontaktierten magnesiumdotierten und undotierten LiNbO_3 -Proben mit und ohne photonische Anregung gemessen. Durch Vergleich der Volumenleitfähigkeit in eindomänigen LiNbO_3 mit der Leitfähigkeit durch mehrdomänige Kristalle mit zahlreichen geladenen Domänenwänden konnte sowohl im abgedunkelten als auch im beleuchteten Zustand eine im Vergleich zur Volumenleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen höhere Domänenwandleitfähigkeit festgestellt werden, wobei die Domänenwandleitfähigkeit unter Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke deutlich höher war als im abgedunkelten Zustand.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der magnesiumdotierten Proben hat für die Domänenwände einen Ladungstransport durch nichtadiabatisches Polaronhopping mit Hoppingenergien von 120 bis 180 meV ergeben. Anhand der Hoppingenergien können die Ladungsträger als freie Elektronpolaronen identifiziert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der eindomänigen Probe konnte nur unter Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke gemessen werden und ergab ebenfalls ein nichtadiabatisches Hopping von freien Elektronpolaronen.

Die Messung der Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Lichtintensität ergab für die eindomänige Probe eine lineare Abhängigkeit, was als Rekombination der photogenerierten Ladungsträger mit Eisen-Defekten interpretiert wurde. Für die mehrdomänigen Proben wurde eine sublineare Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit beobachtet

und im Rahmen des Zwei-Zentren-Modells [24] mit der Entstehung einer flachen Störstelle an den geladenen Domänenwänden gedeutet.

Die magnesiumdotierten Proben wurden mit semitransparenten Elektroden aus 1 nm Chrom und 10 nm Gold symmetrisch kontaktiert. Sowohl die eindomänigen als auch die mehrdomänigen Proben wiesen unter Beleuchtung mit Photonenenergien größer als der Bandlücke lineare Strom-Spannungs-Kennlinien auf. Im abgedunkelten Zustand konnten nur die Strom-Spannungs-Kennlinien der mehrdomänigen Proben gemessen werden. Diese waren weitestgehend linear und wiesen nur bei kleinen Spannungen zwischen +2 V und -2 V eine leichte Abweichung vom idealen ohmschen Verhalten auf.

Basierend auf einem qualitativen Modell der geladenen Domänenwände wurde eine Abschätzung der bei vollständiger Abschirmung der Domänenwandladung mindestens erwarteten Domänenwandleitfähigkeit vorgenommen. Da die gemessenen Dunkel- und Photoleitfähigkeiten der Domänenwände deutlich kleiner ausfielen als dieser Schätzwert, wurde die Existenz einer an Ladungsträgern verarmten Grenzschicht zwischen der geladenen Domänenwand und der Elektrode postuliert.

Eine interessante und unerwartete Beobachtung stellte die sehr unterschiedliche Dunkelleitfähigkeit der zwei untersuchten mehrdomänigen Proben dar. Obwohl beide Proben aus dem selben Wafer stammten und der gleichen Polungs- und Kontaktierungsprozedur unterzogen wurden, unterschied sich ihre Dunkelleitfähigkeit um zwei Größenordnungen. Die Photoleitfähigkeit der leitfähigeren Probe war hierbei nur doppelt so groß wie die Dunkelleitfähigkeit. Als mögliche Ursachen für diesen Unterschied wurden die Qualität der Chromschicht in der Elektrode und die Verteilung der Domänengrößen in den beiden Proben diskutiert.

3.8 Ausblick

Im Hinblick auf die Anwendbarkeit der geladenen Domänenwände als nanoskopische Kontakte wäre es wünschenswert, die Dunkelleitfähigkeit der geladenen Domänenwände zu maximieren. Ausgehend von der in dieser Arbeit vorgestellten qualitativen Diskussion der Eigenschaften der Grenzfläche zwischen der Domänenwand und der Metallelektrode sollte der Versuch unternommen werden, durch eine systematische Messreihe ein optimales Elektrodenmaterial zu finden.

Eine weitere sehr interessante Fragestellung ist die Rolle der Magnesiumdotierung für die Ausbildung geladener Domänenwände in LiNbO_3 . Bis jetzt konnten mit dem in dieser Arbeit verwendeten Polungsprozess in magnesiumdotiertem LiNbO_3 nur positiv geladene Head-to-Head-Domänenwände realisiert werden. Die Messungen von SCHRÖDER et al. [162] an LiNbO_3 mit Magnesiumkonzentrationen von 0% bis 5% haben hierbei ergeben, dass der Neigungswinkel der Domänenwände gegen die z-Achse bei 5%iger Magnesiumdotierung maximal ist und mit sinkender Dotierung kleiner wird. Dies lässt sich damit erklären, dass die Möglichkeit der Ausbildung einer geladenen Domänenwand von dem Vorhandensein hinreichend vieler und hinreichend beweglicher Abschirmladungen abhängt. Die Erhöhung der Magnesiumkonzentration führt zu einer Verringerung der Konzentration der $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ -Defekte und führt damit zu einer Erhöhung der effektiven Elektronenmobilität, wodurch mit steigender Magnesiumkonzentration stärker geladene Domänenwände abgeschirmt und stabilisiert werden können.

Negativ geladene Tail-to-Tail-Domänenwände würden eine Abschirmung durch positive Ladungsträger erfordern. Hierfür stehen im LiNbO_3 an Lithium-Fehlstellen gebundene kleine Lochpolaronen und H^+ -Ionen zur Verfügung. Beide positive Ladungsträger unterliegen einem thermisch aktivierten diffusiven Hoppingtransport mit Aktivierungsenergien von 0,6 eV im Fall der gebundenen Lochpolaronen und 1,5 eV im Fall der Protonen (siehe Abschnitt 3.2.4) und sind folglich bei Raumtemperatur sehr unbeweglich. Durch Dotierung mit Mg, Zn oder In mit Konzentrationen größer als 7% würden die Dotanden auch die Lithium-Fehlstellen fast vollständig verdrängen, wodurch die Mobilität der Löcher drastisch zunehmen würde [37, 196, 202]. Die Frage ist nun ob in einem derart dotierten LiNbO_3 -Kristall auch die Ausbildung leitfähiger Tail-to-Tail-Domänenwände realisierbar wäre.

Literaturverzeichnis

- [1] ABDI, F., M. AILLERIE, P. BOURSON und M. D. FONTANA: *Defect structure in Mg-doped LiNbO₃: Revisited study*. J. Appl. Phys., 106:033519, 2009.
- [2] ABDI, F., M. D. FONTANA, M. AILLERIE und P. BOURSON: *Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties*. Appl. Phys. A, 83:427, 2006.
- [3] ABRAHAMS, S. C. und P. MARSH: *Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate*. Acta Cryst. B, 42:61, 1986.
- [4] ABRAHAMS, S. C., J. M. REDDY und J. L. BERNSTEIN: *Ferroelectric Lithium Niobate, 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24° C*. J. Phys. Chem. Solids, 27:997, 1966.
- [5] ALVAREZ, F., A. ALEGRIÁ und J. COLMENERO: *Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions*. Phys. Rev. B., 44:7306, 1991.
- [6] ANDERSON, P. W. und H. HASEGAWA: *Considerations on Double Exchange*. Phys. Rev., 100:675, 1955.
- [7] ARIZMENDI, L., J. M. CABREA und F. AGULLÓ-LÓPEZ: *Defects induced in pure and doped LiNbO₃ by irradiation and thermal reduction*. J. Phys. C, 17:515, 1984.
- [8] ASAMITSU, A., Y. TOMIOKA, K. KUWAHARA und Y. TOKURA: *Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites*. Nature, 388:50, 1997.
- [9] AUSTIN, G. N. und N. F. MOTT: *Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials*. Adv. Phys., 18:41, 1969.
- [10] BAIATU, T., R. WASER und K. HÄRDTL: *dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism*. J. Am. Ceram. Soc., 73:1663, 1990.
- [11] BARKAN, I. B., E. M. BASKIN und M. V. ENTIN: *Mechanism of Conductivity of a Fe-Doped LiNbO₃ Crystal*. phys. stat. sol. (a), 59:K97, 1980.
- [12] BATURIN, I. S., A. R. AKHMATKHANOV, V. YA. SHUR, M. S. NEBOGATIKOV, M. A. DOLBILIV und E. A. RODINA: *Characterization of Bulk Screening in Single*

- Crystals of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Family.* Ferroelectrics, 374:1, 2008.
- [13] BENTHEM, K. VAN, C. ELSÄSSER und R. H. FRENCH: *Bulk electronic structure of SrTiO₃ : Experiment and theory.* J. Appl. Phys., 90:6156, 2001.
- [14] BERBEN, D., K. BUSE, S. WEVERING, P. HERTH, M. IMLAU und TH. WOIKE: *Lifetime of small polarons in iron-doped lithium-niobate crystals.* J. Appl. Phys., 87:1034, 2000.
- [15] BEYREUTHER, E.: *Photon-assisted spectroscopy of electronic interface states in perovskite oxide heterostructures.* Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:swb:14-1198071350768-13837>.
- [16] BEYREUTHER, E., S. GRAFSTRÖM, L. M. ENG, C. THIELE und K. DÖRR: *XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content.* Phys. Rev. B, 73:155425, 2006.
- [17] BEYREUTHER, E., A. THIESSEN, J. BECHERER, S. GRAFSTRÖM, K. DÖRR und L. M. ENG: *Probing electronic defect states in manganite/SrTiO₃ heterostructures by surface photovoltage spectroscopy.* Mat. Sci. and Eng. B., 176:446, 2011.
- [18] BEYREUTHER, E., A. THIESSEN, S. GRAFSTRÖM, L. M. ENG, M.C. DEKKER und K. DÖRR: *Large photoconductivity and light-induced recovery of the insulator-metal transition in ultrathin La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-δ} films.* Phys. Rev. B, 80:075106, 2009.
- [19] BEYREUTHER, E., A. THIESSEN, S. GRAFSTRÖM, L. M. ENG und K. DÖRR: *Large photoconductivity of oxygen-deficient La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ heterostructures.* J. Phys.: Condens. Matter, 22:175506, 2010.
- [20] BIBES, M., J. E. VILLEGAS und A. BARTHÉLÉMY: *Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics.* Adv. Phys., 60:5, 2011.
- [21] BISWAS, AMLAN, SUJA ELIZABETH, A. K. RAYCHAUDHURI und H. L. BHAT: *Density of states of hole-doped manganites: A scanning-tunneling-microscopy/spectroscopy study.* Phys. Rev. B, 59:5368, 1999.
- [22] BREDIKHIN, S., S. SCHARNER, M. KLINGLER, V. KVEDER, B. REDKIN und W. WEPPNER: *Nonstoichiometry and electrocoloration due to injection of Li⁺ and O²⁻ ions into lithium niobate crystals.* J. Appl. Phys., 88:5687, 2000.

- [23] BRIGGS, D. und J. T. GRANT (Herausgeber): *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Chichester, 2003.
- [24] BUSE, K.: *Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods*. Appl. Phys. B, 64:273, 1997.
- [25] BUSE, K.: *Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials*. Appl. Phys. B, 64:391, 1997.
- [26] CARNICERO, J., O. CABALLERO, M. CARRASCOSA und J. M. CABRERA: *Super-linear photovoltaic currents in LiNbO₃: analyses under the two-center model*. Appl. Phys. B, 79:351, 2004.
- [27] CARNICERO, J., M. CARRASCOSA, G. GARCÍA und F. AGULLÓ-LÓPEZ: *Site correlation effects in the dynamics of iron impurities Fe²⁺/Fe³⁺ and antisite defects Nb_{Li}⁴⁺/Nb_{Li}⁵⁺ after a short-pulse excitation in LiNbO₃*. Phys. Rev. B, 72:245108, 2005.
- [28] CAURO, R., A. GILABERT, J. P. CONTOUR, R. LYONNET, M. G. MEDICI, J. C. GRENET, C. LEIGHTON und I. K. SCHULLER: *Persistent and transient photoconductivity in oxygen-deficient La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_{3-δ} thin films*. Phys. Rev. B, 63:174423, 2001.
- [29] CHAMBERLIN, R. V.: *Experiments and Theory of the Nonexponential Relaxation in Liquids, Glasses, Polymers and Crystals*. Phase Trans., 65:169, 1998.
- [30] CHAUDHURI, S. und R. C. BUDHANI: *Complementarity of perturbations driving insulator-to-metal transition in a charge-ordered manganite*. Europhys. Lett., 81:17002, 2008.
- [31] COEY, J. M. D., M. VIRET, L. RANNO und K. OUNADJELA: *Electron Localization in Mixed-Valence Manganites*. Phys. Rev. Lett., 75:3910, 1995.
- [32] COEY, J. M. D., M. VIRET und S. VON MOLNÁR: *Mixed-valence manganites*. Adv. Phys., 48:167, 1999.
- [33] DAGOTTO, E., T. HOTTA und A. MOREO: *Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation*. Phys. Rep., 344:1, 2001.
- [34] DE TERESA, J. M., K. DÖRR, K. H. MÜLLER, L. SCHULTZ und R. I. CHAKALOVA: *Strong influence of the Mn³⁺ content on the binding energy of the lattice polarons in manganese perovskites*. Phys. Rev. B., 58:R5928, 1998.

- [35] DE TERESA, J. M., M. R. IBARRA, P. A. ALGARABEL, C. RITTER, C. MARQUINA, J. BLASCO, J. GARCIA, A. DEL MORAL und Z. ARNOLD: *Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites*. Nature, 386:256, 1997.
- [36] DE TERESA, J. M., M. R. IBARRA, J. BLASCO, J. GARCIA, C. MARQUINA, P. A. ALGARABEL, Z. ARNOLD, K. KAMENEV, C. RITTER und R. VON HELMOLT: *Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ perovskite*. Phys. Rev. B, 54:1187, 1996.
- [37] DENG, J., J. WEN, Z. WU und H. WANG: *Decay dynamics of laser-induced gratings in $LiNbO_3:Zn$* . Appl. Phys. Lett., 64:2622, 1994.
- [38] DONG, S., C. ZHU, Y. WANG, F. YUAN, K. F. WANG und J.M. LIU: *Electric field induced collapse of the charge-ordered phase in manganites*. J. Phys.: Condens. Matter, 19:266202, 2007.
- [39] DONNERBERG, H., S. M. TOMLINSON, C. R. A. CATLOW und O. F. SCHIRMER: *Computer-simulation studies of intrinsic defects in $LiNbO_3$ crystals*. Phys. Rev. B, 40:11909, 1989.
- [40] DONNERBERG, H., S. M. TOMLINSON, C. R. A. CATLOW und O. F. SCHIRMER: *Computer-simulation studies of extrinsic defects in $LiNbO_3$ crystals*. Phys. Rev. B, 44:4877, 1991.
- [41] DONNERBERG, H.J., S.M. TOMLINSON und C.R.A. CATLOW: *Defects in $LiNbO_3$ -II. Computer simulation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 52:201, 1991.
- [42] DÖRR, K.: *Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions*. J. Phys. D: Appl. Phys., 39:R125, 2006.
- [43] EAGLES, D. M.: *Adiabatic Theory of Narly Small Polarons*. Phys. Rev., 145:645, 1966.
- [44] EDWARDS, D. M.: *Ferromagnetism and electron-phonon coupling in the manganites*. Adv. in Phys., 51:1259, 2002.
- [45] EFROS, A. L. und M. POLLAK: *Electron-Electron Interactions In Disordered Systems*, Seite 425. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1985.
- [46] EFROS, A. L. und B. I. SHKLOVSKII: *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems*. J. Phys. C: Solid State Phys., 8:L49, 1975.

- [47] ELISEEV, E. A., A. N. MOROZOVSKA, G. S. SVECHNIKOV, VENKATRAMAN GOPALAN und V. YA. SHUR: *Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors*. Phys. Rev. B, 83:235313, 2011.
- [48] FAUST, B., H. MÜLLER und O. F. SCHIRMER: *Free small polarons in LiNbO₃*. Ferroelectrics, 153:297, 1994.
- [49] FLEURY, P. A., J. F. SCOTT und J. M. WORLOCK: *Soft Phonon Modes and the 110°K Phase Transition in SrTiO₃*. Phys. Rev. Lett., 21:16, 1968.
- [50] FREDERIKSE, H. P. R. und W. R. HOSLER: *Hall Mobility in SrTiO₃*. Phys. Rev., 161:822, 1967.
- [51] FREDERIKSE, H. P. R., W. R. HOSLER und W. R. THURBER: *Magnetoresistance of Semiconducting SrTiO₃*. Phys. Rev., 143:648, 1966.
- [52] FRIDKIN, V. M.: *Ferroelectric Semiconductors*. Consultants Bureau, New York, 1980.
- [53] FRÖHLICH, H., H. PELZER und S. ZIENAU: *Properties of slow electrons in polar materials*. Phil. Mag., 41:221, 1950.
- [54] FURUKAWA, Y., K. KITAMURA, S. TAKEKAWA, A. MIYAMOTO, M. TERAOKA und N. SUDA: *Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations*. Appl. Phys. Lett., 77:2494, 2000.
- [55] GALAKHOV, V. R., M. DEMETER, S. BARTKOWSKI, M. NEUMANN, N. A. OVECHKINA, E. Z. KURMAEV, N. I. LOBACHEVSKAYA, Y. M. MUKOVSKII, J. MITCHELL und D.L. EDERER: *Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites*. Phys. Rev. B, 65:113102, 2002.
- [56] GALLAGHER, P. K. und H. M. O'BRYAN: *Characterization of LiNbO₃ by Dilatometry and DTA*. J. Am. Ceram. Soc., 68:147, 1985.
- [57] GANGULY, R., I. K. GOPALAKRISHNAN und J. V. YAKHMI: *Does the LaMnO₃ phase accept Ce-doping?* J. Phys.: Condens. Matter, 12:L719, 2000.
- [58] GAO, G.M., C.L. CHEN, L.A. HAN und X.S. CAO: *Photoinduced resistivity change of electron-doped La_{0.8}Te_{0.2}MnO₃ film*. J. Appl. Phys., 105:033707, 2009.
- [59] GENNES, P. G. DE: *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*. Phys. Rev., 118:141, 1960.

- [60] GERSON, P., J. F. KIRCHHOF und D. A. HALIBURTON, BRYAN: *Photoconductivity parameters in lithium niobate*. J. Appl. Phys., 60:3553, 1986.
- [61] GILABERT, A., R. CAURO, M. G. MEDICI, J. C. GRENET, H. S. WANG, Y. F. HU und Q. LI: *Photoconductivity in manganites*. J. Supercond., 13:285, 2000.
- [62] GLASS, A. M. und M. E. LINES: *Low-temperature behavior of spontaneous polarization in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$* . Phys. Rev. B, 13:180, 1976.
- [63] GLAZER, A. M.: *The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites*. Acta Cryst. B, 28:3384, 1972.
- [64] GLAZER, A. M.: *Simple Ways of Determining Perovskite Structures*. Acta Cryst. A, 31:756, 1975.
- [65] GOLDSCHMIDT, V.: *Geochemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1958.
- [66] GOODENOUGH, JOHN B.: *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[La, M(II)]MnO_3$* . Phys. Rev., 100:564, 1955.
- [67] GOPALAN, V., V. DIEROLF und D. A. SCRYMGEOUR: *Defect-Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics*. Annu. Rev. Mater. Res., 37:449, 2007.
- [68] GRUNDMANN, M.: *The Physics of Semiconductors*, Seite 521. Springer, Heidelberg, 2010.
- [69] GUPTA, A., G. Q. GONG, GANG XIAO, P. R. DUNCOMBE, P. LECOEUR, P. TROUILLOUD, Y. Y. WANG, V. P. DRAVID und J. Z. SUN: *Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films*. Phys. Rev. B, 54:R15629, 1996.
- [70] GUYONNET, J., I. GAPONENKO, S. GARIGLIO und P. PARUCH: *Conduction at Domain Walls in Insulating $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ Thin Films*. Adv. Mater., 23:5377, 2011.
- [71] HAGHIRI-GOSNET, A.-M. und J.-P. RENARD: *CMR manganites: physics, thin films and devices*. J. Phys. D: Appl. Phys., 36:R127, 2003.
- [72] HAN, S. W., J. D. LEE, K. H. KIM, C. MITRA, J. I. JEONG, K. J. KIM, B. S. KIM, B. I. MIN, J. H. KIM, S. C. WI und J. S. KANG: *Electronic structure of $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ thin film*. phys. stat. sol. (b), 241:1577, 2004.

- [73] HAN, S. W., J. D. LEE, K. H. KIM, C. MITRA, J. I. JEONG, K. J. KIM, B. I. MIN, J. H. KIM, S. C. WI und J.-S. KANG: *Photoemission and x-ray absorption spectroscopy study of electron-doped colossal magnetoresistive manganite $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ films*. Phys. Rev. B, 69:104406, 2004.
- [74] HANSON, J. N., B. J. RODRIGUEZ, R. J. NEMANICH und A. GRUVERMAN: *Fabrication of metallic nanowires on a ferroelectric template via photochemical reaction*. Nanotechnology, 17:4946, 2006.
- [75] HAUSSMANN, A.: *Ferroelektrische Lithografie auf magnesiumdotierten Lithiumniobat-Einkristallen*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2011. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-66638>.
- [76] HAUSSMANN, A., P. MILDE, C. ERLER und L.M. ENG: *Bottom-up Assembly and Electrical Performance of a single Metallic Nanowire*. Nano Letters, 9:763, 2009.
- [77] HELMOLT, R. VON, J. WECKER, B. HOLZAPFEL, L. SCHULTZ und K. SAMWER: *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films*. Phys. Rev. Lett., 71:2331, 1993.
- [78] HERTH, P., D. SCHANIEL, TH. WOIKE, T. GRANZOW, M. IMLAU und E. KRÄTZIG: *Polarons generated by laser pulses in doped $LiNbO_3$* . Phys. Rev. B, 71:125128, 2005.
- [79] HODGSON, E. R. und F. AGULLÓ-LÓPEZ: *Oxygen Vacancy Centres Induced by Electron Irradiation in $LiNbO_3$* . Solid State Comm., 64:965, 1987.
- [80] HOLSTEIN, T.: *Studies of Polaron Motion Part II. The „Small“ Polaron*. Ann. Phys. (NY), 8:343, 1959.
- [81] HOLTSMANN, L.: *A Model for the Nonlinear Photoconductivity of $BaTiO_3$* . Phys. Stat. Sol. A, 113:K89, 1989.
- [82] HOWNG, W.-Y. und R. J. THORN: *The multicomponent structure of the 4d orbital in X-ray photoelectron spectra of the Lanthanum(III) ion*. Chem. Phys. Lett., 56:463, 1978.
- [83] HÜFNER, S., S. SCHMIDT und F. REINERT: *Photoelectron spectroscopy - An overview*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 547:8, 2005.
- [84] HUIXIAN, FENG, WEN JINKE, WANG HUAUFU, HAN SHIYING und XU YUNXIA: *EPR studies of Fe^{3+} in Mg-doped $LiNbO_3$ crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51:397, 1990.

- [85] IYI, N., K. KITAMURA, Y. YAJIMA, S. KIMURA, Y. FURUKAWA und M. SATO: *Defect Structure Model of MgO-Doped LiNbO₃*. Journal of Solid State Chemistry, 118:148, 1995.
- [86] JAIME, M., M. B. SALAMON, K. PETTIT, M. RUBINSTEIN, R. E. TREECE, J. S. HORWITZ und D. B. CHRISEY: *Magnetothermopower in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ thin films*. Appl. Phys. Lett., 68:1576, 1996.
- [87] JAIME, M., M. B. SALAMON, M. RUBINSTEIN, R. E. TREECE, J. S. HORWITZ und D. B. CHRISEY: *High-temperature thermopower in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ films: Evidence for polaronic transport*. Phys. Rev. B, 54:11914, 1996.
- [88] JAKOB, G., W. WESTERBURG, F. MARTIN und H. ADRIAN: *Small-polaron transport in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ thin films*. Phys. Rev. B, 58:14966, 1998.
- [89] JIA, C. L., S. B. MI, K. URBAN, I. VREJOIU, M. ALEXE und D. HESSE: *Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films*. Nature Materials, 7:57, 2008.
- [90] JIN, K. X., C. L. CHEN und S. G. ZHAO: *Photoinduced characteristics in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ film*. J. Mater. Sci., 42:9617, 2007.
- [91] JIN, S., T. H. TIEFEL, M. MCCORMACK, R. A. FASTNACHT, R. RAMESH und L. H. CHEN: *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*. Science, 264:413, 1994.
- [92] JONKER, G. H. und J. H. VAN SANTEN: *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica, 16:337, 1950.
- [93] KAGAN, M., D. KHOMSKII und M. MOSTOVOY: *Double-exchange model: phase separation versus canted spins*. Eur. Phys. J. B, 12:217, 1999.
- [94] KAHN, A. H. und A. J. LEYENDECKER: *Electronic Energy Bands in Strontium Titanate*. Phys. Rev., 135:A1321, 1964.
- [95] KANAMORI, J.: *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*. J. Phys. Chem. Sol., 10:87, 1959.
- [96] KATSU, H., H. TANAKA und T. KAWAI: *Anomalous Photoconductivity in SrTiO₃*. Jpn. J. Appl. Phys., 39:2657, 2000.

- [97] KATSU, H., H. TANAKA und T. KAWAI: *Photocarrier injection effect on double exchange ferromagnetism in (La, Sr)MnO₃/SrTiO₃ heterostructure*. Appl. Phys. Lett., 76:3245, 2000.
- [98] KATSU, H., H. TANAKA und T. KAWAI: *Dependence of carrier doping level on the photo control of (La,Sr)MnO₃/SrTiO₃ functional heterojunction*. J. Appl. Phys., 90:4578, 2001.
- [99] KIDA, N., K. TAKAHASHI und M. TONOUCHI: *Photoinduced phase transition in Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin films probed via switching characteristics of terahertz radiation*. Phys. Rev. B, 76:184437, 2007.
- [100] KIM, K. H., J. Y. GU, H. S. CHOI, G. W. PARK und T. W. NOH: *Frequency Shifts of the Internal Phonon Modes in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃*. Phys. Rev. Lett., 77:1877, 1996.
- [101] KIRYUKHIN, V., D. CASA, J. P. HILL, B. KEIMER, A. VIGILIANTE, Y. TOMIOKA und Y. TOKURA: *An X-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite*. Nature, 386:813, 1997.
- [102] KITAMURA, K., J. K. YAMAMOTO, N. IYI, S. KIMURA und T. HAYASHI: *Stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth by bouble crucible Czochralski method using automatic powder supply system*. J. Cryst. Growth, 116:327, 1992.
- [103] KLOSE, F., M. WÖHLECKE und S. KAPPHAN: *UV-Excited Luminescence of LiNbO₃ and LiNbO₃:Mg*. Ferroelectrics, 92:181, 1989.
- [104] KOPYAKOV, S., A. SUCHOCKI, L. ARIZMENDI und F. JAQUE: *Role of charge-transfer states of Cr³⁺ in creation and annihilation of light-induced polarons in LiNbO₃:Cr³⁺, MgO crystals*. Appl. Phys. Lett., 92:071904, 2008.
- [105] KOHLRAUSCH, R.: *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*. Ann. Phys., 167:179, 1854.
- [106] KOPPITZ, J., O. F. SCHIRMER, M. WÖHLECKE, A. I. KUZNETSOV und B. C. GRABMAIER: *Threshold Effects in LiNbO₃:Mg Caused by Change of Electron-Lattice Coupling*. Ferroelectrics, 92:233, 1989.
- [107] KUGEL, V. D. und G. ROSENMAN: *Domain inversion in heat-treated LiNbO₃ crystals*. Appl. Phys. Lett., 62:2902, 1993.

- [108] LAIHO, R., K. G. LISUNOV, E. LÄHDERANTA, P. A. PETRENKO, J. SALMINEN, M. A. SHAKHOV, M. O. SAFONTCHIK, V. S. STAMOV, M. V. SHUBNIKOV und V. S. ZAKHVALINSKII: *Variable-range hopping conductivity in $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level*. J. Phys.: Condens. Matter, 14:8043, 2002.
- [109] LERNER, P., C. LEGRAS und J. P. DUMAS: *Stoichiometrie des Monocristaux de Metaniobate de Lithium*. J. Cryst. Growth, 3-4:231, 1968.
- [110] LIU, Z. Q., W. M. LÜ, X. WANG, Z. HUANG, A. ANNADI, S. W. ZENG, T. VENKATESAN und ARIANDO: *Magnetic-field induced resistivity minimum with in-plane linear magnetoresistance of the Fermi liquid in $SrTiO_{3-x}$ single crystals*. Phys. Rev. B, 85:155114, 2012.
- [111] MACDONALD, D K C und K SARGINSON: *Galvanomagnetic effects in conductors*. Reports on Progress in Physics, 15:249, 1952.
- [112] MAHENDIRAN, R., R. MAHESH, A. K. RAYCHAUDHURI und C. N. R. RAO: *Effect of Y substitution in La-Ca-Mn-O perovskites showing giant magnetoresistance*. Phys. Rev. B, 53:12160, 1996.
- [113] MANDAL, P. und S. DAS: *Transport properties of Ce-doped $RMnO_3$ ($R=La, Pr, \text{ and } Nd$) manganites*. Phys. Rev. B, 56:15073, 1997.
- [114] MATSUBARA, M., Y. OKIMOTO, T. OGASAWARA, S. IWAI, Y. TOMIOKA, H. OKAMOTO und Y. TOKURA: *Photoinduced switching between charge and orbital ordered insulator and ferromagnetic metal in perovskite manganites*. Phys. Rev. B, 77:094410, 2008.
- [115] MATSUDA, K., A. MACHIDA, Y. MORITOMO und A. NAKAMURA: *Photoinduced demagnetization and its dynamical behavior in a $(Nd_{0.5}Sm_{0.5})_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ thin film*. Phys. Rev. B, 58:R4203, 1998.
- [116] MATTHEISS, L.F.: *Energy Bands for $KNiF_3$, $SrTiO_3$, $KMoO_3$, and $KTaO_3$* . Phys. Rev. B, 6:4718, 1972.
- [117] MERSCHJANN, C., B. SCHOKE, D. CONRADI, M. IMLAU, G. CORRADI und K. POLGAR: *Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting $LiNbO_3$* . J. Phys. Condens. Matter, 21:015906, 2009.

- [118] MILLIS, A. J.: *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites*. Nature, 392:147, 1998.
- [119] MILLIS, A. J., P. B. LITTLEWOOD und B. I. SHRAIMAN: *Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., 74:5144, 1995.
- [120] MILLIS, A. J., R. MUELLER und BORIS I. SHRAIMAN: *Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance*. Phys. Rev. B, 54:5405, 1996.
- [121] MITRA, C., Z. HU, P. RAYCHAUDHURI, S. WIRTH, S. I. CSISZAR, H. H. HSIEH, H.-J. LIN, C. T. CHEN und L. H. TJENG: *Direct observation of electron doping in $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ using x-ray absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B, 67:092404, 2003.
- [122] MITRA, C., P. RAYCHAUDHURI, S. K. DHAR, A. K. NIGAM und R. PINTO: *Formation of epitaxial and polycrystalline films of the electron doped system $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ through pulsed laser deposition*. J. Magn. Magn. Mat., 226-230:809, 2001.
- [123] MITRA, C., P. RAYCHAUDHURI, K. DÖRR, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ, P. M. OPPENEER und S. WIRTH: *Observation of Minority Spin Character of the New Electron Doped Manganite $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ from Tunneling Magnetoresistance*. Phys. Rev. Lett., 90:017202, 2003.
- [124] MITRA, C., P. RAYCHAUDHURI, J. JOHN, S. K. DHAR, A. K. NIGAM und R. PINTO: *Growth of epitaxial and polycrystalline thin films of the electron doped system $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ through pulsed laser deposition*. J. Appl. Phys., 89:524, 2001.
- [125] MIYANO, K., T. TANAKA, Y. TOMIOKA und Y. TOKURA: *Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in Perovskite Manganite*. Phys. Rev. Lett., 78:4257, 1997.
- [126] MONTEMEZZANI, G., P. ROGIN, M. ZGONIK und P. GÜNTER: *Interband photo-refractive effects: Theory and experiments in $KNbO_3$* . Phys. Rev. B, 49:2484, 1994.
- [127] MOSER, F. und F. URBACH: *Optical Absorption of Pure Silver Halides*. Phys. Rev., 102:1519, 1956.
- [128] MOTT, N. F. und E. A. DAVIS: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Seite 94. Oxford University Press, Oxford-New York, 2012.

- [129] MOTT, N. F. und E. A. DAVIS: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, Oxford-New York, 2012.
- [130] MOTT, N. F. und E. A. DAVIS: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Seite 85. Oxford University Press, Oxford-New York, 2012.
- [131] NAGAEV, E. L.: *Polarons and isotope effect in manganites*. Phys.Lett. A, 258:65, 1999.
- [132] NAGELS, P.: *The Hall Effect and its Applications*, Seite 253. Plenum Press, New York, 1980.
- [133] NAIR, S., S. WIRTH, S. FRIEDMANN, F. STEGLICH, Q. SI und A. J. SCHOFIELD: *Hall effect in heavy fermion metals*. Advances in Physics, 61:583, 2012.
- [134] NAKAMURA, H. und H. TAKAGI: *Low temperature metallic state induced by electrostatic carrier doping of SrTiO₃*. Appl. Phys. Lett., 89:133504, 2006.
- [135] NEE, I., M. MÜLLER, K. BUSE und E. KRÄTZIG: *Role of iron in lithium-niobate crystals for the dark-storage time of holograms*. J Appl. Phys., 88:4282, 2000.
- [136] NEUPANE, K. P., J. L. COHN, H. TERASHITA und J. J. NEUMEIER: *Doping dependence of polaron hopping energies in La_{1-x}Ca_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.15)*. Phys. Rev. B, 74:144428, 2006.
- [137] O'BRYAN, H. M., P. K. GALLAGHER und C. D. BRANDLE: *Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃*. J. Am. Ceram. Soc., 68:493, 1985.
- [138] OHMORI, Y., M. YAMAGUCHI, K. YOSHINO und Y. INUSHI: *Electron Hall Mobility in Reduced LiNbO₃*. Japan. J. Appl. Phys., 15:2263, 1976.
- [139] OSHIMA, H., M. NAKAMURA und K. MIYANO: *Persistent photoconductivity in a ferromagnetic-metallic state of Cr-doped manganite thin film*. Phys. Rev. B, 63:075111, 2001.
- [140] PALADINO, A. E., L. G. RUBIN und J. S. WAUGH: *Oxygen ion diffusion in single crystal SrTiO₃*. J. Phys. Chem. Solids, 26:391, 1965.
- [141] POLLAK, M. und A. HUNT: *Very slow relaxation in systems lacking translational symmetry, with emphasis on disordered insulators*. Phil. Mag. B, 52:391, 1985.
- [142] RAMIREZ, A.P.: *Colossal magnetoresistance*. J. Phys.: Condens. Matter, 9:8171, 1997.

- [143] RAYCHAUDHURI, P., C. MITRA, P. D. A. MANN und S. WIRTH: *Phase diagram and Hall effect of the electron doped manganite $La_{1-x}Ce_xMnO_3$* . J. Appl. Phys., 93:8328, 2003.
- [144] RAYCHAUDHURI, P., S. MUKHERJEE, A. K. NIGAM, J. JOHN, U. D. VAISNAV, R. PINTO und P. MANDAL: *Transport and magnetic properties of laser ablated $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ films on $LaAlO_3$* . J. Appl. Phys., 86:5718, 1999.
- [145] REDFIELD, D. und W. J. BURKE: *Optical absorption edge of $LiNbO_3$* . J. Appl. Phys., 45:1663089, 1974.
- [146] SAITOH, T., A. E. BOCQUET, T. MIZOKAWA, H. NAMATAME, A. FUJIMORI, M. ABBATE, Y. TAKEDA und M. TAKANO: *Electronic structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B, 51:13942, 1995.
- [147] SALAMON, M. B. und M. JAIME: *The physics of manganites: Structure and transport*. Rev. Mod. Phys., 73:583, 2001.
- [148] SALOMON, M. B. und M. JAIME: *The physics of manganites: Structure and transport*. Rev. Mod. Phys., 73:583, 2001.
- [149] SAMANTA, S. und A. K. RAYCHAUDHURI: *21st International Conference on Noise and Fluctuation*, Seite 468. Institute of Electrical and Electronics Engineers, Toronto, 2011.
- [150] SASAMOTO, S., J. HIROHASHI und S. ASHIHARA: *Polaron dynamics in lithium niobate upon femtosecond pulse irradiation: Influence of magnesium doping and stoichiometry control*. J. Appl. Phys., 105:083102, 2009.
- [151] SATOH, T., Y. KIKUCHI, K. MIYANO, E. POLLERT, J. HEJTMANEK und Z. JIRAK: *Irreversible photoinduced insulator-metal transition in the Na-doped manganite $Pr_{0.75}Na_{0.25}MnO_3$* . Phys. Rev. B, 65:125103, 2002.
- [152] SAVAGE, A.: *Pyroelectricity and Spontaneous Polarization in $LiNbO_3$* . J. Appl. Phys., 37:3071, 1993.
- [153] SCHIRMER, O. F.: *O^- bound small polarons in oxide materials*. J. Phys.: Condens. Matter, 18:R667, 2006.
- [154] SCHIRMER, O. F., M. IMLAU und C. MERSCHJANN: *Bulk photovoltaic effect of $LiNbO_3:Fe$ and its small-polaron-based microscopic interpretation*. Phys. Rev. B, 83:165106, 2011.

- [155] SCHIRMER, O. F., M. IMLAU, C. MERSCHJANN und B. SCHOKE: *Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃*. J. Phys.: Condens. Matter, 21:123201, 2009.
- [156] SCHIRMER, O. F. und D. VON DER LINDE: *Two-photon- and x-ray-induced-Nb⁴⁺ and O⁻ small polarons in LiNbO₃*. Appl. Phys. Lett., 33:35, 1978.
- [157] SCHIRMER, O. F., O. THIEMANN und M. WÖHLECKE: *Defects in LiNbO₃ - I. Experimental Aspects*. J. Phys.: Chem. Solids, 52:185, 1991.
- [158] SCHLOTTMANN, P.: *Phase diagram and spin-canting effects in electron-doped LaMnO₃*. Phys. Rev. B, 77:104446, 2008.
- [159] SCHLUETER, C., P. ORGIANI, T.L. LEE, A.YU. PETROV, A. GALDI, B.A. DAVIDSON, J. ZEGENHAGEN und ARUTA. C.: *Evidence of electronic band redistribution in La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_{3-δ} by hard x-ray photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B, 86:155102, 2012.
- [160] SCHMIDT, W. G., M. ALBRECHT, S. WIPPERMANN, S. BLANKENBURG, E. RAULS, F. FUCHS, C. RÖDL, J. FURTHMÜLLER und A. HERMANN: *LiNbO₃ ground- and excited-state properties from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, 77:035106, 2008.
- [161] SCHNAKENBERG, J.: *Polaronic Impurity Hopping Conduction*. phys. stat. sol., 28:623, 1968.
- [162] SCHRÖDER, M., A. HAUSSMANN, A. THIESSEN, E. SOERGEL, T. WOIKE und L.M. ENG: *Conducting Domain Walls in Lithium Niobate Single Crystals*. Adv. Func. Mater., 22:3936, 2012.
- [163] SEAGER, C. H. und G. E. PIKE: *Percolation and conductivity: A computer study. II*. Phys. Rev. B, 10:1435, 1974.
- [164] SEEGER, A., P. LUNKENHEIMER, J. HEMBERGER, A. A. MUKHIN, V. Y. IVANOV, A. M. BALBASHOV und A. LOIDL: *Charge carrier localization in La_{1-x}Sr_xMnO₃ investigated by ac conductivity measurements*. J. Phys.: Condens. Matter, 11:3273, 1999.
- [165] SEIDEL, J., L.W. MARTIN, Q. HE, Q. ZHAN, Y.H. CHU, A. ROTHER, M. E. HAWKRIDGE, P. MAKSYMOVYCH, P. YU, M. GAJEK, N. BALKE, S. V. KALININ, S. GEMMING, F. WANG, G. CATALEN, J. F. SCOTT, N. A. SPALDIN, J. ORENSTEIN und R. RAMESH: *Conduction at domain walls in oxide multiferroics*. Nature Mat., 8:229, 2009.

- [166] SHANNON, R. D.: *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst. A, 32:751, 1976.
- [167] SHENG, L., D. Y. XING, D. N. SHENG und C. S. TING: *Theory of Colossal Magnetoresistance in $R_{1-x}A_xMnO_3$* . Phys. Rev. Lett., 79:1710, 1997.
- [168] SHIRLEY, D. A.: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Phys. Rev. B, 5:4709, 1972.
- [169] SLUKA, T., A. K. TAGANTSEV, P. BEDNYAKOV und N. SETTER: *Free-electron gas at charged domain walls in insulating $BaTiO_3$* . Nature Com., 4:1808, 2013.
- [170] SLUKA, T., A. K. TAGANTSEV, D. DAMJANOVIC, M. GUREEV und N. SETTER: *Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls*. Nature Com., 3:748, 2012.
- [171] SMOLYANINOVA, V. N., G. YONG, M. RAJESWARI, K. KOLAGANI, K. KARKI und B. HOFMANN: *Effects of oxygen depletion on photoinduced and transport properties of thin films of charge-ordered manganites*. J. Appl. Phys., 106:043902, 2009.
- [172] SMYTH, D. M.: *Defects and Transport in $LiNbO_3$* . Ferroelectrics, 50:93, 1983.
- [173] SNYDER, G. JEFFREY, RON HISKES, STEVE DICAROLIS, M. R. BEASLEY und T. H. GEBALLE: *Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ and $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ MOCVD thin films and bulk material*. Phys. Rev. B, 53:14434, 1996.
- [174] SPINELLI, A., M. A. TORIJA, C. LIU, C. JAN und C. LEIGHTON: *Electronic transport in doped $SrTiO_3$: Conduction mechanisms and potential applications*. Phys. Rev. B, 81:155110, 2010.
- [175] SUN, J. R., C. M. LI und H. K. WONG: *Strong magnetic-field effects in weak manganite-based heterojunction*. App. Phys. Lett., 84:4804, 2004.
- [176] SUN, J. R., C. M. XIONG und B. G. SHEN: *Large magnetoresistance effects near room temperature in manganite heterojunction*. App. Phys. Lett., 85:4977, 2004.
- [177] SUN, Y., X. XU und Y. ZHANG: *Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites*. J. Phys.: Condens. Matter, 12:10475, 2000.
- [178] SWEENEY, K. L., L. E. HALLIBURTON, D. A. BRYAN, R. R. RICE, R. GERSON und H. E. TOMASCHKE: *Point defects in Mg-doped lithium niobate*. J. Appl. Phys., 57:1036, 1985.

- [179] SZOT, K., W. SPEIER, G. BIHLMAYER und R. WASER: *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃*. Nature Materials, 5:312, 2006.
- [180] TAKUBO, N., Y. OGIMOTO, M. NAKAMURO, H. TAMARU, M. IZUMI und K. MIYANO: *Persistent and Reversible All-Optical Phase Control in a Manganite Thin Film*. Phys. Rev. Lett., 95:017404, 2005.
- [181] TANAKA, HIDEKAZU, JUN ZHANG und TOMOJI KAWAI: *Giant Electric Field Modulation of Double Exchange Ferromagnetism at Room Temperature in the Perovskite Manganite/Titanate p – n Junction*. Phys. Rev. Lett., 88:027204, 2001.
- [182] THIELE, C.: *Multiferroische Schichtsysteme: Piezoelektrisch steuerbare Gitterverzerrungen in Lanthanmanganat-Dünnschichten*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2006. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:swb:14-1164036126087-50324>.
- [183] THIELE, C., K. DÖRR, E. BEYREUTHER, W.M. LIN und L. SCHULTZ: *Piezoelectrically induced resistance modulations in La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃/Pb(Zr,Ti)O₃ field effect devices*. Appl. Phys. Lett., 87:162512, 2005.
- [184] THIESSEN, A.: *Elektronische Transporteigenschaften und Grenzflächenzustände in oxidischen Heterostrukturen*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2008.
- [185] TOKURA, Y.: *Ueber einige neue Minealien des Urals*. J. für prakt. Chem., 19:459, 1840.
- [186] TOUGAARD, S.: *Practical algorithm for background subtraction*. Surf. Sci., 216:343, 1989.
- [187] TSUDA, N., K. NASU, A. FUJIMORI und K. SIRATORI: *Electronic Conduction in Oxides*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2000.
- [188] TSUDA, N., K. NASU, A. FUJIMORI und K. SIRATORI: *Electronic Conduction in Oxides*, Seite 181. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2000.
- [189] TUFTE, O. N. und E. L. STELZER: *Magnetoresistance in Semiconducting Strontium Titanate*. Phys. Rev., 173:775, 1968.
- [190] URBACH, FRANZ: *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*. Phys. Rev., 92:1324, 1953.

- [191] VAN SANTEN, J. H. und G. H. JONKER: *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica, 16:599, 1950.
- [192] VARMA, C. M.: *Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistance compounds*. Phys. Rev. B, 54:7328, 1996.
- [193] VIRET, M., L. RANNO und J. M. D. COEY: *Magnetic localization in mixed-valence manganites*. Phys. Rev. B, 55:8067, 1997.
- [194] VOLGER, J.: *Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica, 20:49, 1954.
- [195] VOLK, T., M. A. IVANOV, V. I. PRYALKIN und N. M. RUBINIA: *Relation of the photorefraction and optical-damage resistance to the intrinsic defect structure in LiNbO₃ crystals*. Ferroelectrics, 126:57, 1992.
- [196] VOLK, T., B. MAXIMOV, S. SULYANOV, N. RUBININA und M. WÖHLECKE: *Relation of the photorefraction and optical-damage resistance to the intrinsic defect structure in LiNbO₃ crystals*. Optical Materials, 23:229, 2003.
- [197] VOLK, T. und M. WÖHLEKE: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [198] WAGNER, P., I. GORDON, L. TRAPPENIERS, J. VANACKEN, F. HERLACH, V. V. MOSHCHALOV und Y. BRUYNSEAEDE: *Spin Dependent Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ Films in Fields up to 50 T*. Phys. Rev. Lett., 81:3980, 1998.
- [199] WANG, D. J., J. R. SUN, S. Y. ZHANG, G. J. LIU, B. G. SHEN, H. F. TIAN und J. Q. LI: *Hall effect in La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3+δ} film with variable oxygen content*. Phys. Rev. B, 73:144403, 2006.
- [200] WANG, D. J., C. M. XIONG, G. J. LIU, Y. W. XIE, B. G. SHEN und J. R. SUN: *Effects of oxygen content on the transport property of La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3+δ} film*. Physica B, 371:187, 2006.
- [201] WANG, D. Y. und A. S. NOWICK: *The Grain-Boundary Effect in Doped Ceria Solid Electrolytes*. J. Sol. Stat. Chem., 35:325, 1980.
- [202] WANG, H., J. WEN, J. LI, H. WANG und J. JING: *Photoinduced hole carriers and enhanced resistance to photorefraction in Mg-doped LiNbO₃ crystals*. Appl. Phys. Lett., 57:344, 1990.

- [203] WASER, R. und M. AONO: *Nanoionics-based resistive switching memories*. Nature Materials, 6:833, 2007.
- [204] WEIS, R. S. und T. K. GAYLORD: *Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure*. Appl. Phys. A, 37:191, 1985.
- [205] WERNER, R., C. RAISCH, V. LECA, V. ION, S. BALS, G. VAN TENDELOO, T. CHASSE, R. KLEINER und D. KOELLE: *Transport, magnetic, and structural properties of $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ thin films: Evidence for hole-doping*. Phys. Rev. B, 79:054416, 2009.
- [206] WESTHÄUSER, W., S. SCHRAMM, J. HOFFMANN und C. JOOSS: *Comparative study of magnetic and electric field induced insulator-metal transitions in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ films*. Eur. Phys. J. B, 53:323, 2006.
- [207] WILLIAMS, GRAHAM und DAVID C. WATTS: *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function*. Trans. Faraday Soc., 66:80, 1970.
- [208] WOLLAN, E. O. und W. C. KOEHLER: *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)La, xCa]MnO_3$* . Phys. Rev., 100:545, 1955.
- [209] WONG, K. K.: *Properties of Lithium Niobate*, Seite 91. Institution of Engineering and Technology, Toronto, 2002.
- [210] WONG, K. K.: *Properties of Lithium Niobate*, Seite 84. Institution of Engineering and Technology, Toronto, 2002.
- [211] WORLEDGE, D.C., L. MIEVILLE und T. H. GEBALLE: *On-site Coulomb repulsion in the small polaron system $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* . Phys. Rev. B, 57:15267, 1998.
- [212] WULF, K., H. MÜLLER, O. F. SCHIRMER und B. C. GRABMAIER: *AC Response of Reduced Undoped and Mg - Doped $LiNbO_3$* . Rad. Eff. and Def. in Solids, 119-121:687, 1991.
- [213] XIE, G., Y. WANG, Y. YANG, H. LIU, T. REN, J. ZHU, J. SUN und L. ZHANG: *Electric current induced extrinsic asymmetric - behavior in epitaxial thin films on single crystal substrates*. Solid State Communications, 151:943, 2011.
- [214] XIE, Y. W., J. R. SUN, D. J. WANG, S. LIANG, Y. Z. CHEN, W. M. LÜ und B. G. SHEN: *Current-processing-induced anisotropic conduction in manganite films*. EPL, 79:27005, 2007.

- [215] XU, HAIXUAN, ALEKSANDR CHERNATYNSKIY, DONGHWA LEE, SUSAN B. SINNOTT, VENKATRAMAN GOPALAN, VOLKMAR DIEROLF und SIMON R. PHILLPOT: *Stability and charge transfer levels of extrinsic defects in LiNbO_3* . Phys. Rev. B, 82:184109, 2010.
- [216] YANAGIDA, T., T. KANKI, B. VILQUIN, H. TANAKA und T. KAWAI: *$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial films fabricated by a pulsed laser deposition method*. Solid State Commun., 129:785, 2004.
- [217] YANAGIDA, T., T. KANKI, B. VILQUIN, H. TANAKA und T. KAWAI: *Metal-insulator transition and ferromagnetism phenomena in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films: Formation of Ce-rich nanoclusters*. Phys. Rev. B, 70:184437, 2004.
- [218] YANAGIDA, T., T. KANKI, B. VILQUIN, H. TANAKA und T. KAWAI: *Transport and magnetic properties of Ce-doped LaMnO_3 thin films*. Appl. Surf. Sci., 244:355, 2005.
- [219] YANAGIDA, T., T. KANKI, B. VILQUIN, H. TANAKA und T. KAWAI: *Transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$* . J. Appl. Phys., 97:033905, 2005.
- [220] ZENER, C.: *Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. Phys. Rev., 82:403, 1951.
- [221] ZHANG, G. und Y. TOMITA: *Ultraviolet-light-induced near-infrared photorefractivity and two-color holography in highly Mg-doped LiNbO_3* . J. Appl. Phys., 93:9456, 2003.
- [222] ZHAO, L. Z. und V. YOUNG: *XPS studies of carbon supported films formed by the resistive deposition of manganese*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 34:45, 1984.

Publikationsliste

1. E. Beyreuther, J. Becherer, A. Thiessen, S. Grafström, L.M. Eng:
Electronic surface properties of SrTiO₃ derived from a surface photovoltage study
Surface Science **612**, 1 (2013).
doi: 10.1016/j.susc.2013.01.022
2. M. Schröder, A. Haußmann, A. Thiessen, E. Soergel, T. Woike, L. Eng:
Conducting Domain Walls in Lithium Niobate Single Crystals
Advanced Functional Materials **22**, 3936 (2012).
doi: 10.1002/adfm.201201174
3. E. Beyreuther, A. Thiessen, J. Becherer, S. Grafström, K. Dörr, L. M. Eng:
Probing electronic defect states in manganite/SrTiO₃ heterostructures by surface photovoltage spectroscopy
Materials Science and Engineering B **176**, 446 (2011).
doi: 10.1016/j.mseb.2010.12.014
4. E. Beyreuther, A. Thiessen, S. Grafström, K. Dörr, L. M. Eng:
Large photoconductivity of oxygen-deficient La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ heterostructures
Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 175506 (2010).
doi: 10.1088/0953-8984/22/17/175506
5. E. Beyreuther, A. Thiessen, S. Grafström, M. C. Dekker, K. Dörr, L. M. Eng:
Large photoconductivity and light-induced recovery of the insulator-metal transition in ultrathin La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-δ} films
Physical Review B **80**, 075106 (2009).
doi: 10.1103/PhysRevB.80.075106

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gebührt:

- Prof. Dr. Lukas Eng dafür, dass er es mir ermöglichte in seiner ausgezeichneten Arbeitsgruppe zu promovieren.
- Prof. Dr. Kathrin Dörr für die Bereitschaft zur Zweitkorrektur dieser Arbeit.
- Dr. Elke Beyreuther für die Heranführung an die spannende Physik der gemischtvalenten Manganate, die hilfreichen Diskussionen und vor allem für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Dr. Alexander Haußmann, der mein Interesse für das Phänomen der Domänenwandleitfähigkeit in LiNbO_3 geweckt hat und mir mit Rat und Tat bei der trickreichen Probenpräparation zur Seite stand.
- Robert Werner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dieter Kölle, für die Präparation der $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten.
- Dr. Stefan Grafström für die Unterweisung in die Handhabung der UHV-Anlage „Heidelberger Fass“ und die Unterstützung bei Instandsetzungsmaßnahmen dieser Anlage.
- Ralf Raupach für die Hilfe bei der Suche und Behebung elektronischer Probleme in der XPS-Anlage.
- Dr. Theo Woike für die hilfreichen Diskussionen über die Domänenwandleitfähigkeit in LiNbO_3 .
- Dr. Jana Becherer für die langjährige unkomplizierte und lustige Labornachbarschaft.
- Allen Mitgliedern der SPM²-Gruppe für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die erheiternden Kaffeerundendiskussionen.
- Meiner Familie und meiner Verlobten Nicole für die moralische Unterstützung während der Schreibphase.

Erklärung

Diese Dissertation wurde am Institut für Angewandte Physik/Photophysik der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Lukas Eng angefertigt.

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.

Ich versichere weiterhin, dass keinerlei frühere Promotionsverfahren stattgefunden haben.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23.02.2011 an.

Andreas Thiessen
Dresden, den 31.05.2013