

Ungewöhnliche Grundzustände in Thiospinellen

Magnetokapazitiver Effekt in CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 ,
Orbitaler Glaszustand in FeCr_2S_4



Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Robert Fichtl

Lehrstuhl für Experimentalphysik V
Elektronische Korrelationen und Magnetismus
Institut für Physik
Universität Augsburg

2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Alois Loidl
Zweitgutachter: Prof. Dr. Armin Reller

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen und Theorie | 5 |
| 2.1 | Dielektrische Spektroskopie | 5 |
| 2.1.1 | Dielektrika in elektrischen Feldern | 5 |
| 2.1.2 | Polarisationsmechanismen | 6 |
| 2.1.3 | Dielektrische Relaxation | 8 |
| 2.1.4 | Leitfähigkeitsbeiträge | 13 |
| 2.1.5 | Maxwell-Wagner-Polarisationsmechanismen | 15 |
| 2.1.6 | Ersatzschaltbildbeschreibung | 17 |
| 2.2 | Magnetismus | 19 |
| 2.2.1 | Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus | 19 |
| 2.2.2 | Austauschwechselwirkung | 20 |
| 2.2.3 | Domänen und Hysterese | 21 |
| 2.3 | Ferroelektrizität | 22 |
| 2.3.1 | Ferro- und Antiferroelektrizität | 22 |
| 2.3.2 | Relaxor-Ferroelektrizität | 25 |
| 2.3.3 | Weitere Mechanismen | 27 |
| 2.4 | Multiferroika und (C)MC-Effekt | 27 |
| 2.5 | Ligandenfeldtheorie und Jahn-Teller-Effekt | 30 |
| 3 | Experimentelle Details | 33 |
| 3.1 | Dielektrische Spektroskopie | 33 |
| 3.1.1 | Messgrößen | 34 |
| 3.1.2 | Niederfrequenz | 35 |
| 3.1.3 | Hochfrequenz | 37 |
| 3.2 | Feldabhängige Polarisation: $P(E)$ | 38 |
| 3.2.1 | Messprinzip | 38 |
| 3.2.2 | Umsetzung | 40 |
| 3.2.3 | Auswertung | 43 |
| 3.3 | Temperaturabhängige Polarisation: Pyrostrom | 45 |
| 3.4 | Kühlsysteme | 46 |
| 3.4.1 | Kaltkopf | 46 |
| 3.4.2 | Helium-Badkryostaten | 48 |
| 4 | Spinelle | 51 |
| 4.1 | Kristallstruktur | 51 |
| 4.2 | Herstellung und Materialeigenschaften | 53 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 55 |
| 5.1 | CdCr ₂ S ₄ : Multiferroikum mit CMC-Effekt | 55 |
| 5.1.1 | Strukturanalyse | 55 |
| 5.1.2 | Magnetische Eigenschaften und elektrische Polarisierung | 56 |
| 5.1.3 | Dielektrische Spektroskopie | 59 |
| 5.1.4 | Zusammenfassung | 76 |
| 5.2 | HgCr ₂ S ₄ : CMC- und CMR-Effekt | 77 |
| 5.2.1 | Strukturanalyse | 77 |
| 5.2.2 | Magnetische Eigenschaften und elektrische Polarisierung | 78 |
| 5.2.3 | CMR-Effekt | 81 |
| 5.2.4 | CMC-Effekt | 83 |
| 5.2.5 | Zusammenfassung | 93 |
| 5.3 | FeCr ₂ S ₄ : Orbitales Glas | 95 |
| 5.3.1 | Motivation | 95 |
| 5.3.2 | Strukturanalyse | 97 |
| 5.3.3 | Spezifische Wärme | 97 |
| 5.3.4 | Dielektrische Spektroskopie | 101 |
| 5.3.5 | Zusammenfassung | 109 |
| 6 | Zusammenfassung | 111 |
| | Literaturverzeichnis | 117 |

1 Einleitung

Spinelle bilden eine Materialklasse mit vielfältigen physikalischen Eigenschaften. Sie können mit der chemischen Formel AB_2X_4 beschrieben werden, wobei A und B in der Regel Übergangsmetalle sind und X häufig für Sauerstoff oder Schwefel steht. Die Verbindungen mit Sauerstoff werden „Oxyspinelle“, die mit Schwefel „Thiospinelle“ genannt.

Im 16. Jahrhundert wurden mit dem Begriff des Spinells unterschiedlich rote Edelsteine bezeichnet, wohingegen heute „Spinell“ eine bestimmte Kristallstruktur repräsentiert. Deren vermutlich bekanntester Vertreter ist der 140karätige, fast hühnereigroße „Black Prince’s Ruby“, der in die Frontseite der britischen Krönung eingearbeitet ist (siehe Bild [Hughes 2007]) und aufgrund seiner roten Färbung lange Zeit fälschlicherweise für einen Rubin gehalten wurde. Reine Spinelle wie dieser sind wesentlich seltener als Rubine, aufgrund ihrer Unbekanntheit jedoch von geringerem Wert.

Auch in der technischen Anwendung werden Spinelle schon seit einiger Zeit genutzt: Beispielsweise war bereits im 19. Jahrhundert bekannt, dass durch den Einbau farbgebender Metalle wie Eisen oder Chrom in den Spinell $MgAl_2O_4$ besonders leuchtende Farben hergestellt werden können, was auch bei der heutigen Farbenherstellung noch eine wichtige Rolle spielt. Auch einige Ferrite (keramische Magnetwerkstoffe) haben Spinell-Struktur; unter ihnen der technisch besonders interessante „Magnetkieserit“ Fe_3O_4 (Magnetit), der unter anderem als Magnetpigment zur Datenspeicherung vielfach Verwendung findet. Der Spinell Alexandrit wird in bei Raumtemperatur abstimmbaren Festkörperlasern eingesetzt. Spinelle unterschiedlicher Art bilden außerdem einen wesentlichen Teil des Erdmantels und spielen eine wichtige Rolle für die Plattentektonik.

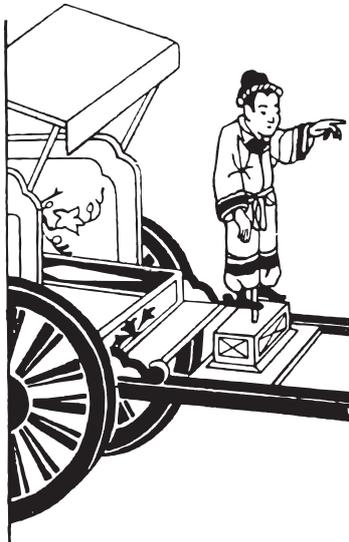
Vom akademischen Gesichtspunkt bieten Spinelle eine äußerst reichhaltige Physik; So sind z.B. ihre elektronischen Eigenschaften bereits seit der Arbeit von J. E. W. Verwey an Magnetit ein wichtiger Forschungsgegenstand in der Festkörperphysik [Verwey 1939]. Insbesondere Thiospinelle zeigen ein sehr breites Spektrum physikalischer Phänomene, von Supraleitung über metallische Leitfähigkeit und halbleitendes bis zu isolierendem Verhalten, sowie vielfältige magnetische Eigenschaften wie Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und spirale Strukturen, ebenso aber auch (Relaxor-)Ferroelektrizität, kolossalen Magnetwiderstand (CMR) und kolossale Magnetkapazität (CMC) sowie orbitale Glaszustände. Einige dieser ungewöhnlichen Grundzustände werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt, insbesondere magnetische und elektrische Ordnungsphänomene in $CdCr_2S_4$ und $HgCr_2S_4$ sowie orbitale Unordnung in $FeCr_2S_4$.



Multiferroische Materialien – insbesondere *Ferromagnete*, die gleichzeitig *ferroelektrisch* sind – sind ein hochaktuelles Thema in der heutigen Festkörperphysik. Ferromagnetismus ist bereits seit dem Altertum bekannt, als in China mit dem „Südweiser“ aus Magnetit (dessen Spinellstruktur damals freilich noch nicht bekannt war) erste Kompassnadeln zur Orientierung verwendet wurden (siehe Bild [Zinn 1993]). Neben den zahlreichen Erfindungen im 19. und Anfang des 20. Jahr-

hunderts (Generatoren, Elektromotoren, Transformatoren, Lautsprecher, Mikrofone, Fernseher etc.) sind Ferromagnete auch in der aktuellen Technologie unabdingbar. Beispielsweise sind in der Entwicklung der in nahezu allen Rechnern verwendeten magnetischen Speichermedien in den letzten Jahrzehnten bedeutende technische Fortschritte erzielt worden. Insbesondere mit der Entdeckung des „giant magnetoresistance“-Effekts 1988 in Schichtsystemen wurde ein Durchbruch in der Erhöhung der Speicherdichten erzielt [Binasch *et al.* 1989]. Magnetwiderstandseffekte wurden bereits in den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts in verschiedenen Chalkogeniden mit Spinellstruktur gefunden [Watanabe 1973, Ando *et al.* 1979].

Ferroelektrizität wurde demgegenüber erst 1921 von J. Valasek am Rochelle-Salz entdeckt [Valasek 1921], und die Existenz von Ferroelektrizität in Oxiden sogar erst 1943 durch A. von Hippel *et al.* in BaTiO_3 [von Hippel 1950]. Doch auch für Ferroelektrika eröffnet sich ein breites Anwendungsgebiet. Neben ihrem zahlreichen Einsatz als Piezoelektrika (Signalwandler, Sensoren, Aktoren etc.) und Kondensatoren (wegen ihrer hohen dielektrischen Permittivität) werden sie beispielsweise in elektronischen Bauelementen sowie als schnelle nicht-flüchtige Speichermedien eingesetzt, die auch ohne Stromzufuhr ihre gespeicherte Information nicht verlieren.



Materialien, die Ferroelektrizität und Ferromagnetismus in der gleichen Phase zeigen, könnten neben reichhaltiger Physik auch vielfältige technische Anwendungsmöglichkeiten bieten, wie beispielsweise die Speicherung von Information durch elektrische *und* magnetische Polarisation auf einer Einheit. Dies würde die Speicherdichte verdoppeln und könnte einen zusätzlichen Freiheitsgrad im Design von Speicherelementen eröffnen. Ferroelektrische Ferromagneten kommen jedoch in der Natur nur selten vor, und so sind trotz intensiver Suche nach ihnen bislang nur wenige dieser Materialien bekannt, deren Eigenschaften überdies bislang die Hoffnung auf technische Anwendung noch in weite Ferne rücken lassen.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Spinellsystemen CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 wurden nun Multiferroika gefunden, bei denen über die Eigenschaft der magnetischen und ferroelektrischen Ordnung hinaus noch ein weiteres ungewöhnliches Phänomen beobachtet wird: Sie zeigen einen besonders ausgeprägten, sogenannten „kolossalen“ magnetokapazitiven Effekt (CMC – „colossal magnetocapacitance“), was bedeutet, dass hier die dielektrischen Eigenschaften sehr stark an die magnetischen koppeln. Vor allem die starke Änderung der elektrischen Eigenschaften beim Anlegen eines Magnetfeldes bzw. die Änderung des magnetischen Verhaltens im elektrischen Feld machen CMC-Materialien nicht nur von einem akademischen Gesichtspunkt aus sehr interessant, sondern auch für diverse Anwendungen in der Mikroelektronik [Fiebig 2005]. So könnte beispielsweise magnetischer Speicher elektrisch ausgelesen werden, was einen Geschwindigkeitsvorteil gegenüber magnetischem Auslesen bringen kann und darüberhinaus deutlich weniger Wärme erzeugen würde. Auch die Realisierung eines Schalters wäre denkbar, so dass sich beispielsweise die elektrische Polarisation oder auch die dielektrische Konstante durch Anlegen eines Magnetfeldes quasi ein- und ausschalten ließe.

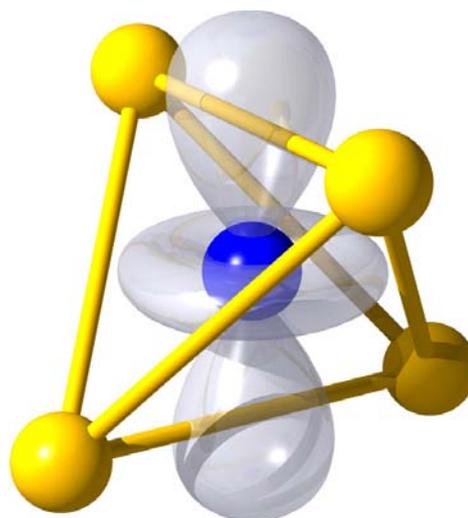
CdCr_2S_4 zeichnet sich im Gegensatz zu allen bisher bekannten Multiferroika durch gut ausgeprägte Relaxor-ferroelektrische und ferromagnetische Eigenschaften sowie relativ hohe Ordnungstemperaturen (um 100 K) aus. Der CMC-Effekt äußert sich hier in einer starken Erhöhung der dielektrischen Konstante (bis zu 3000 %) – sowohl am magnetischen Phasenübergang als auch bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. In HgCr_2S_4 werden sogar bereits bei kleineren externen Magnetfeldern noch größere Werte (mehr als 10000 %) für den CMC-Effekt als bereits

in CdCr_2S_4 beobachtet. Darüberhinaus zeigt HgCr_2S_4 kolossale Magnetwiderstandseffekte (CMR – „colossal magnetoresistance“). Die Mechanismen, die zu diesen spektakulären Verhaltensweisen führen könnten, werden in dieser Arbeit diskutiert. Es liegt nahe, dass die geometrische Frustration der Spinelle hierbei eine wichtige Rolle spielt. Geometrische Frustration wird in den Spinellen nicht nur auf dem magnetischen Sektor, sondern auch bezüglich der orbitalen Freiheitsgrade vermutet [Fritsch *et al.* 2004, Tsurkan *et al.* 2005].

Neben den magnetisch-elektrischen Ordnungsphänomenen wird in dieser Arbeit noch ein weiterer interessanter Aspekt von Spinellen behandelt: die *orbitale Physik* – ein faszinierendes und wichtiges Gebiet der modernen Festkörperphysik und Materialwissenschaft. Die Möglichkeit, elektronische Orbitale durch externe Felder zu beeinflussen, wird dabei aktuell auch als ein wichtiger Bestandteil der zukünftigen Elektronik diskutiert [Tokura und Nagaosa 2000]. Orbitale Freiheitsgrade lassen sich beispielsweise durch Licht oder elektrische Felder direkt schalten. Ähnlich wie das moderne Forschungsgebiet der „Spintronik“, bei dem zusätzlich zur Ladung des Elektrons auch sein *magnetisches Moment* zur Informationsdarstellung und -verarbeitung genutzt wird, lässt die enge Kopplung der *elektronischen Orbitale* an magnetische und strukturelle Freiheitsgrade auf zukünftige neuartige Anwendungen in der Zukunftstechnologie der „Orbitronik“ hoffen.

Gläser sind unterkühlte Flüssigkeiten, die beim Abkühlen in einen Zustand nicht-langreichweitiger Ordnung der Molekülschwerpunkte erstarren. Mit abnehmender Temperatur werden dabei alle Translations- und Reorientierungsbewegungen der Moleküle kontinuierlich langsamer, bis beim Glasübergang der feste Glaszustand erreicht ist. Unabhängig von dieser Verlangsamung bleibt dagegen die Dynamik der Elektronen im allgemeinen in etwa gleich schnell, typischerweise im Bereich von Piko- bis Femtosekunden.

In dieser Arbeit werden nun Ergebnisse von Messungen an dem Spinellsystem FeCr_2S_4 vorgestellt, die zeigen, dass sich in diesem System die Elektronenorbitale des Fe^{2+} -Ions sehr außergewöhnlich verhalten. Bei hohen Temperaturen finden zunächst schnelle Übergänge zwischen verschiedenen Orbitalen in der nicht abgeschlossenen $3d$ -Schale statt, wobei man von einer „orbitalen Flüssigkeit“ spricht. Normalerweise erwartet man nun für dieses System beim Abkühlen unter eine bestimmte Temperatur eine gewisse kooperative strukturelle Verzerrung, die mit einer langreichweitigen Ordnung dieser Orbitale verbunden ist. In FeCr_2S_4 wird jedoch aufgrund starker Frustration (konkurrierender Wechselwirkungen) diese langreichweitige orbitale Ordnung unterdrückt. Stattdessen bildet sich hier ein „orbitales Glas“ aus, in dem die normalerweise sehr schnellen Reorientierungsbewegungen der Elektronenorbitale beim Abkühlen über 14 bis 15 Größenordnungen hinweg kontinuierlich immer langsamer werden, bis sie schließlich „glasartig“ einfrieren. Welche Rolle bei all den beobachteten Phänomenen der geometrischen Frustration der Spinelle zukommt, ist eine sehr spannende Frage, die im Verlauf dieser Arbeit diskutiert wird.



Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im Anschluss an diese Einleitung wird eine Einführung in die für diese Arbeit grundlegenden theoretischen Konzepte gegeben. Hierzu wird zunächst eine Übersicht über die Grundprinzipien der dielektrischen Spektroskopie vorgestellt, gefolgt von knappen Zusammenfassungen der Phänomene Magnetismus und Ferroelektrizität, um die Begriffe der „Multiferroika“ sowie der „kolossalen Magnetokapazität“ (CMC) einordnen zu können. Schließlich wird die Funktionsweise des Jahn-Teller-Effekts erklärt, der für die Interpretation der Messungen an FeCr_2S_4 eine wesentliche Rolle spielen wird.

Im darauffolgenden dritten Kapitel sollen die unterschiedlichen Messtechniken der (linearen) dielektrischen Spektroskopie sowie der (nichtlinearen) elektrischen Polarisationsmessungen vorgestellt werden, wobei auch auf die dabei verwendeten Kühlsysteme eingegangen wird.

Anschließend werden im vierten Kapitel Struktur, Herstellung und allgemeine Eigenschaften der Materialklasse der Spinelle zusammengefasst. Dabei wird auch der Mechanismus der geometrischen Frustration erklärt.

Die Darstellung der Messergebnisse erfolgt im fünften Kapitel. Zunächst werden die Ergebnisse an den beiden multiferroischen Systemen CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 mit den außergewöhnlichen Eigenschaften der (Relaxor-)Ferroelektrizität, des kolossalen Magnetwiderstands (CMR) und der kolossalen Magnetokapazität (CMC) diskutiert, bevor im dritten Abschnitt dieses Kapitels das glasartige Einfrieren der orbitalen Flüssigkeit FeCr_2S_4 in einen orbitalen Glaszustand vorgestellt und analysiert wird.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse schließt die Arbeit ab.

2 Grundlagen und Theorie

2.1 Dielektrische Spektroskopie

2.1.1 Dielektrika in elektrischen Feldern

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind Dielektrika. Ideale Dielektrika sind Isolatoren, d.h. sie besitzen keine freien Ladungen, wodurch von außen angelegte elektrische Felder eindringen können. Die Reaktion der lokalisierten elektrischen Momente auf lokale Felder bestimmt die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers.

Grundlage der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischen Feldern sind die Maxwell'schen Gleichungen zusammen mit den Materialgleichungen:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\dot{\vec{B}} & \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{i} + \dot{\vec{D}} \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} & \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})\end{aligned}\quad (2.1)$$

Hierbei sind:

| | | | |
|-----------------|--|-----------|--|
| ρ | : Ladungsdichte | \vec{i} | : Stromdichte |
| \vec{D} | : dielektrische Verschiebung | \vec{B} | : magnetische Induktion |
| \vec{E} | : elektrische Feldstärke | \vec{H} | : magnetische Feldstärke |
| \vec{P} | : Polarisation | \vec{M} | : Magnetisierung |
| ε_0 | : elektrische Feldkonstante (8.8542 pF/m) | μ_0 | : magnetische Feldkonstante (1.2566 · 10 ⁻⁶ Vs/Am) |

Die Polarisation \vec{P} , das mittlere Dipolmoment pro Volumen, setzt sich allgemein aus einem feldunabhängigen Anteil und einem durch ein äußeres Feld verursachten Anteil zusammen:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}(\vec{E}) = \vec{P}_0 + \varepsilon_0 \hat{\chi} \vec{E} \quad (2.2)$$

Die materialspezifische Verknüpfung der makroskopischen Größen von Polarisation und Feld ist die *dielektrische Suszeptibilität* $\hat{\chi}$, ein i.a. nichtlinearer Tensor zweiter Stufe. Für isotrope Materialien oder z.B. bei Messungen entlang einer kristallographischen Achse genügt jedoch eine skalare Darstellung.

Mit der Materialgleichung aus (2.1) ergibt sich für $P_0 = 0$ eine direkte Proportionalität zwischen dielektrischer Verschiebung und angelegtem elektrischen Feld:

$$D = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (2.3)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\varepsilon = 1 + \chi$ wird dabei als *Dielektrizitätskonstante* bezeichnet (wobei die Bezeichnung „Konstante“ sehr irreführend ist, da sie i.a. von sehr vielen Faktoren abhängt,

insbesondere von der Frequenz der Anregung). Dielektrizitätskonstante oder Suszeptibilität beschreiben also als makroskopische Größen das Antwortverhalten eines Dielektrikums auf ein äußeres elektrisches Feld, oder genauer: die durch das Feld hervorgerufene Polarisation. Sie spiegeln somit auch das Wesen der zugrunde liegenden kollektiven mikroskopischen Prozesse wider.

2.1.2 Polarisationsmechanismen

Die Polarisation eines Dielektrikums setzt sich im wesentlichen aus den Beiträgen der folgenden Polarisationsmechanismen zusammen [Kittel 1999]:

$$P = P_{\text{Orientierung}} + P_{\text{ionisch}} + P_{\text{elektronisch}} \quad (1) \quad (2.4)$$

- $P_{\text{Orientierung}}$: Permanente Dipolmomente oder Untergruppen der Elementarzelle orientieren sich im lokalen Feld.
- P_{ionisch} : Positive und negative Ionen verschieben sich gegeneinander.
- $P_{\text{elektronisch}}$: Elektronenorbitale verschieben sich relativ zum Kern oder sind deformiert.

Ionische und elektronische Polarisation werden unter dem Begriff der *Verschiebungspolarisation* zusammengefasst.

Die Reaktionsmechanismen der Materie auf ein äußeres Feld besitzen eine gewisse Trägheit. Die schnellste Reaktion ist die elektronische mit einer Zeitkonstanten von typischerweise 10^{-17} bis 10^{-16} Sekunden. Sie bestimmt die optischen Eigenschaften des Dielektrikums, zusammen mit der ionischen Polarisierbarkeit (typischerweise etwas unterhalb von 10^{-13} Sekunden). Der (komplexe) optische Brechungsindex n findet über die Definition $n^2 \equiv k^2 c^2 \omega^2 = \varepsilon$ Eingang in die Beziehungen zu Suszeptibilität und Polarisation.

Die Verschiebungspolarisation lässt sich als getriebene, im allgemeinen dissipative harmonische Oszillationen beschreiben. Ein auf einen dielektrischen Kristall wirkendes elektrisches Wechselfeld „sieht“ die Eigenmoden der gegebenen Ladungsverteilung. Bei der ionischen Polarisierbarkeit sind dies die optischen Eigenmoden des Kristallgitters; die unterschiedlich geladenen Ionen werden gegeneinander ausgelenkt. Diese „getriebenen optischen Phononen“ werden auch als Polaritonen bezeichnet.

Für langsame Anregungen folgt das System mit der für den jeweils betrachteten Prozess quasistatischen Antwort (siehe Abbildung 2.1). In dem in der Abbildung gezeigten Beispiel wäre dies für den ionischen Prozess der Bereich etwas unterhalb von 10^{13} Hz. Mit steigender Frequenz wächst die Dielektrizitätskonstante bis hin zur Resonanzstelle. Jenseits des Pols kann der betrachtete Polarisationsmechanismus der Anregung nur noch gegenphasig folgen, bis schließlich sein Beitrag zur Gesamtantwort vollständig ausbleibt. Epsilon (in der Abbildung bereits vorgreifend ε' genannt) konvergiert von unten gegen einen nur noch durch schnellere Prozesse bedingten Wert. Für $\omega \rightarrow \infty$ strebt es gegen eins. In diesem Bereich sind die induzierten elektronischen Dipolmomente dem zu schnellen lokalen Feld entgegengerichtet, bis sie ihm schließlich bei noch höheren Frequenzen gar nicht mehr folgen können. Das Dielektrikum verhält sich hier wie Vakuum ($\varepsilon = 1, \chi = 0$).

Für dielektrische Untersuchungen von Materialien mit polarer Ordnung ist der Mechanismus der *Orientierungspolarisation* der bedeutendste, was auch auf die in dieser Arbeit untersuchten

⁽¹⁾Strenggenommen stimmt die hier vorgenommene Interpretation der makroskopischen Gesamtantwort als additive Superposition einzelner Polarisationsbeiträge mikroskopischer Mechanismen nicht exakt, denn die einzelnen Beiträge beeinflussen sich gegenseitig über das lokale Feld. In der Regel dominiert jedoch in den jeweiligen Frequenzbereichen ein einzelner Polarisationsmechanismus so stark, dass o.g. quantitative Separation der einzelnen Beiträge möglich ist.

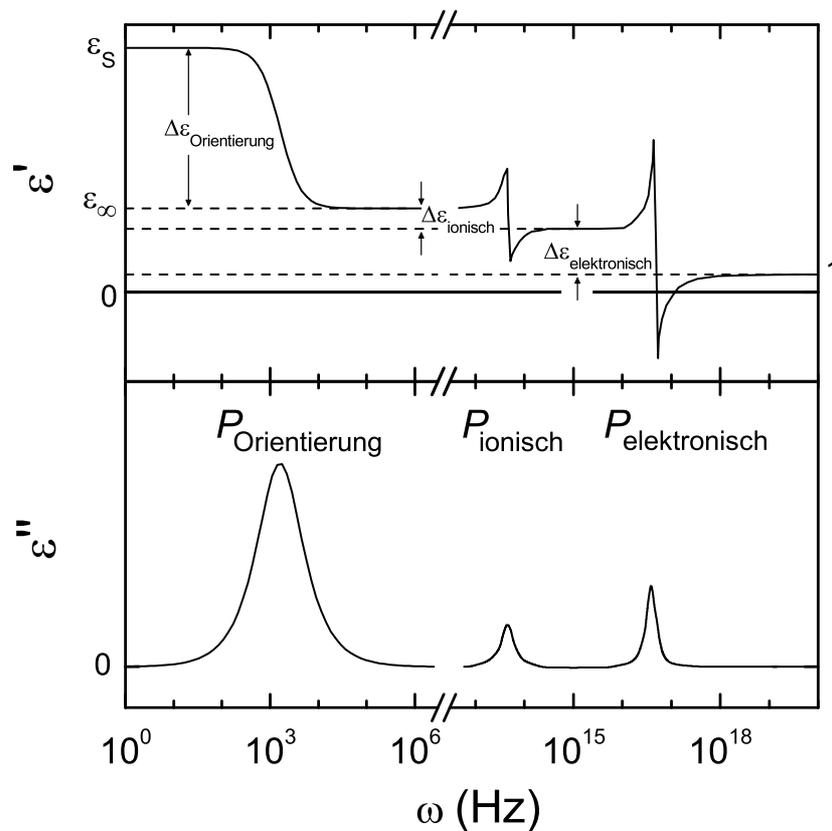


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Polarisationsmechanismen eines Dielektrikums in typischen Frequenzbereichen.

Materialien zutrifft (siehe Abbildung 2.1 im Bereich $\omega < 1$ GHz). Im Gegensatz zur Verschiebungspolarisation wird die Orientierungspolarisation nicht durch Verschiebung von Ladungen aus einer Gleichgewichtslage erzeugt, sondern durch die Ausrichtung bereits vorhandener Dipolmomente, was sich häufig bereits in quasistatischen Zeitbereichen (z.B. Millihertz) beobachten lässt. Anders als bei der Verschiebungspolarisation dominiert bei der Orientierungspolarisation eine starke Dämpfung das Verhalten des Systems. Dies begründet auch die grundsätzlich verschiedenen frequenzabhängigen Verläufe der dielektrischen Konstante in Abbildung 2.1: Während die ionische und die elektronische Polarisation ein resonantes Verhalten zeigen, liegt bei der Orientierungspolarisation ein Relaxationsmechanismus vor: Die Dipole können dem Feld nicht beliebig schnell folgen, sondern ihre Ausrichtung ist mit einer gewissen Trägheit verbunden. Die Orientierungspolarisation zeigt daher auch im Gegensatz zur Verschiebungspolarisation eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit.

Im folgenden sollen sich die Betrachtungen auf den Bereich der Orientierungspolarisation beschränken. ε_∞ und P_∞ beziehen sich dementsprechend auf einen Frequenzbereich, in dem schnellere Polarisationsmechanismen (ionisch und elektronisch) noch einen quasistatischen Charakter besitzen, der Einfluss der „langsamen“ Orientierungspolarisation aber bereits abgeklungen ist. In Abbildung 2.1 wäre dies der Bereich MHz \sim THz. Eine solche Separation der verschiedenen Zeitskalen wird häufig, wenn auch nicht in allen Fällen, beobachtet. Eine Ausnahme stellt das „Aufweichen“ transversal-optischer Moden in der Nähe displaziver Phasenübergänge dar [Blinic und Žekš 1974].

2.1.3 Dielektrische Relaxation

Die *dielektrische Relaxation* ist die Antwort eines dipolaren Systems auf ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld. Es kann sich dabei um permanente Dipole handeln (z.B. Wasser oder Glyzerin), oder um einen Ladungsträger, der zwischen zwei oder mehreren Potentialminima hin und her hüpft. Im allgemeinen kann ein Dipol in einem Festkörper durch ein Doppel- (oder Mehrfach-) Muldenpotential angenähert werden. Die Potentialminima entsprechen dabei den Ausrichtungen, die der Dipol vorzugsweise einnimmt. Für eine ausführliche Abhandlung dieses Themas sei hier auf Fröhlich [1958], Jonscher [1983], Böttcher [1973] und Böttcher und Bordewijk [1978] verwiesen.

2.1.3.1 Debye'sche Antworttheorie

Bei $T = 0$ würde sich ein isolierter Dipol schon bei beliebig kleinen äußeren Feldern vollständig ausrichten, d.h. es wäre $\varepsilon = \chi = \infty$, denn dann verschwinden sämtliche Rückstellkräfte. Die statische Suszeptibilität und damit auch die dielektrische Konstante werden erst durch die Wechselwirkung benachbarter Dipole (z.B. durch sterische Behinderung) und/oder der thermischen Bewegung (die der Ausrichtung auch beim isolierten Dipol entgegenwirkt) begrenzt.

Um stark gedämpfte „weiche“ Resonanzphänomene (\rightarrow kleines ω_0) zu beschreiben, kann man vom Modell des harmonisch getriebenen linearen Oszillators ausgehen:

$$\frac{1}{\omega_0^2} \ddot{x} + \frac{\gamma}{\omega_0^2} \dot{x} + x = f_0 \exp(i\omega t) \quad \Rightarrow \quad x(t) = \frac{f_0 \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \cdot \exp(i\omega t). \quad (2.5)$$

Hierbei sind:

- x : verallgemeinerte Auslenkung des Systems
- ω_0 : Eigenfrequenz des ungedämpften Oszillators
- γ : Dämpfungskonstante
- ω : Frequenz der harmonisch anregenden Kraft
- f_0 : Amplitude der harmonisch anregenden (verallgemeinerten) Kraft

Wie bereits erwähnt, wird die Antwort des Systems im hier betrachteten Fall der Orientierungspolarisation von starker Dämpfung dominiert (d.h. $\gamma \gg \omega_0$). Dadurch wird \ddot{x} vernachlässigbar. Das System kriecht dann auf die Gleichgewichtslage zu, die durch die statische Auslenkung $x_s = f_0 \exp(i\omega t)$ ausgedrückt werden kann. Die statische Auslenkung beschreibt, wie das System bei sehr langsamer Anregung ($\omega \ll \omega_0$) instantan der anregenden Kraft folgt. Gleichung (2.5) vereinfacht sich somit zu

$$\tau \dot{x} = x_s - x, \quad (2.6)$$

wobei $\tau = \gamma/\omega_0^2$ somit die Bedeutung einer Relaxationszeit bekommt.

Bei der Anwendung auf die Polarisation als lineare Antwort auf ein harmonisches elektrisches Wechselfeld ist zu berücksichtigen, dass diese sich zusammensetzt aus dem Anteil P_∞ der „schnellen“ Prozesse (Verschiebungspolarisation: ionisch und elektronisch), die dem Feld in dem für Orientierungsprozesse relevanten Frequenzbereich quasi instantan folgen können, und dem dipolaren Relaxationsanteil $P_{\text{dip}}(t) = P(t) - P_\infty \xrightarrow{t \rightarrow \infty} P_s - P_\infty = \Delta P$, wobei P_s die statische Polarisation beschreibt. Somit ergibt sich aus Gleichung (2.6) die nach Debye [1929] benannte Gleichung

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot [P_s - P(t)]. \quad (2.7)$$

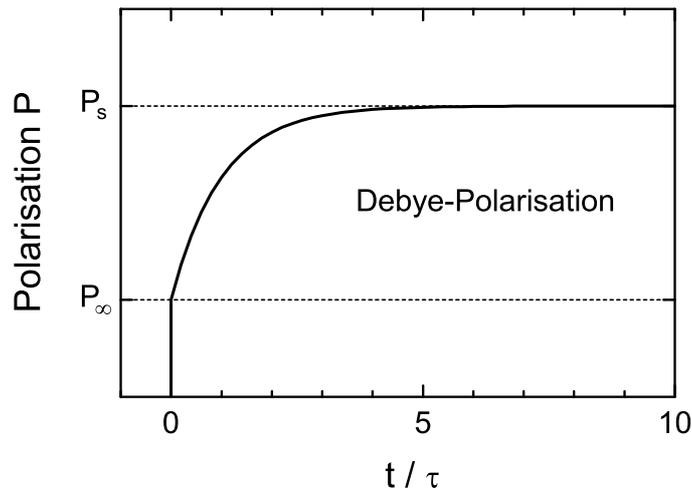


Abbildung 2.2: Polarisationsantwort auf das Anlegen eines elektrischen Feldes gemäß dem Debye-Modell. Bei $t = 0$ wird das äußere Feld eingeschaltet.

Dies bedeutet, dass die Dipole nach einer quasi instantan erfolgenden Polarisation P_∞ mit einer dem Abstand zu ihren neuen Orientierungen proportionalen Rate relaxieren. Die Größe $P(t)$ beschreibt also die momentane Gesamtpolarisation und P_s die angestrebte statische Polarisation. Es folgt als Lösung dieser Gleichung

$$P(t) = P_s - (P_s - P_\infty) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.8)$$

Abbildung 2.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Debye-Polarisation entsprechend Gleichung (2.8). Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird ein äußeres Feld eingeschaltet, womit quasi instantan die Polarisation um den Wert P_∞ zunimmt. Anschließend strebt $P(t)$ negativ-exponentiell gegen den Wert P_s . Die Relaxationszeit τ beschreibt die charakteristische Rückkehrzeit in den Gleichgewichtszustand und ist somit ein Maß für die Dynamik des Systems.

Nach Anwendung einer Fourier- oder Laplacetransformation können diese in der Zeitdomäne vorgenommenen Betrachtungen ins Frequenzgebiet übergeführt werden (und zurück). Somit ergeben sich mit $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ die Debye-Gleichungen für dielektrische Systeme [Debye 1912]:⁽²⁾

$$\varepsilon^*(\omega) \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.9a)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.9b)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.9c)$$

$\varepsilon^*(\omega)$ ist die *komplexe Dielektrizitätskonstante*; Alle anderen in den Gleichungen vorkommenden Größen sind reell.⁽³⁾ Die statische Dielektrizitätskonstante ε_s gibt die Antwort des Systems auf ein statisches elektrisches Feld an. ε' ist proportional zu der reversibel im System gespeicherten Energie pro Periode und ε'' zur dissipierten Energie. Daher wird ε'' auch *dielektrischer Verlust*

⁽²⁾Entsprechendes gilt mit $\chi' = \varepsilon' - 1$ und $\chi'' = \varepsilon''$ auch für die elektrische Suszeptibilität.

⁽³⁾Die Verwendung der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ anstelle der Frequenz ν ist in physikalischen Formeln verbreitet; „Im Labor“ wird dagegen meist mit ν und $\varepsilon^*(\nu)$ gearbeitet.

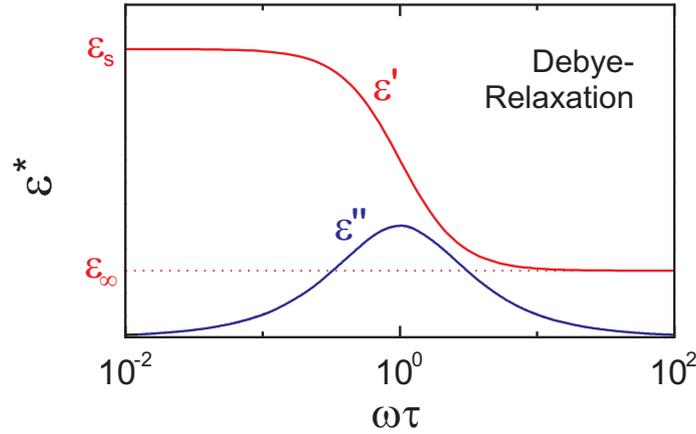


Abbildung 2.3: Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon^*(\omega)$ bei einer Debye-Relaxation [Gleichungen (2.9)]. Bei $\omega = \frac{1}{\tau}$ fällt ε' mit zunehmender Frequenz stufenartig vom statischen Wert ε_s auf ε_∞ ab, was von einem Maximum im dielektrischen Verlust ε'' begleitet wird.

genannt. Das Verhältnis von ε'' zu ε' definiert eine Phasenverschiebung δ zwischen Feld und Polarisation: $E = E_0 \exp(i\omega t) \Leftrightarrow P = P_{0,\omega} \exp(i\omega t - \delta)$. Die Antwort des Systems folgt der Erregung stets nach. Deshalb sind der Verlust ε'' , der Verlustfaktor $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ und der Verlustwinkel δ nach obiger Konvention stets positiv (genauer: $0 < \delta < \pi/2$). Der Verlustfaktor $\tan \delta$ gibt das Verhältnis von dissipierter zu oszillatorischer Energie an.

Den Verlauf der dielektrischen Konstante für den Fall einer Debye-Relaxation gemäß Gleichungen (2.9) zeigt Abbildung 2.3. Gleichung (2.9c) führt zu einem Maximum in $\varepsilon''(\omega)$ [und damit auch in $\varepsilon''(\log \omega)$] bei $\omega = \frac{1}{\tau}$, und es gilt: $\varepsilon'' \sim \omega$ für $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ und $\varepsilon'' \sim \frac{1}{\omega}$ für $\omega \gg \frac{1}{\tau}$. In $\varepsilon'(\omega)$ tritt bei $\omega = \frac{1}{\tau}$ ein Wendepunkt auf, und ε' fällt mit zunehmender Frequenz von ε_s auf ε_∞ stufenartig ab.

Anschaulich kann die Debye-Relaxation so interpretiert werden, dass die Dipole bei kleinen Frequenzen dem elektrischen Feld vollständig folgen können und bei großen Frequenzen gar nicht mehr. In beiden Fällen verschwindet der Verlust. Dazwischen ergibt sich wie bei einer angeregten Schwingung ein Maximum im Verlust, und zwar genau dann, wenn die Anregungsfrequenz gleich der Relaxationsrate $\frac{1}{\tau}$ der Dipole ist. Die Halbwertsbreite dieser Verlustkurve $\varepsilon''(\omega)$ beträgt 1.14 Frequenzdekaden.

Wie bei allen einseitigen Fourier-Transformationen einer kausalen Funktion sind Real- und Imaginärteil von $\varepsilon^*(\omega)$ miteinander verbunden durch die *Kramers-Kronig-Relationen* [MacDonald 1987]:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u\varepsilon''(u) - \omega\varepsilon''(\omega)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.10a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(u) - \varepsilon'(\omega)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.10b)$$

Kennt man demnach den Wert des Real- oder Imaginärteils über den *gesamten* Frequenzbereich (diese Bedingung begrenzt freilich die praktische Anwendbarkeit), so ist damit die komplette Relaxationsdynamik festgelegt.

Es sei betont, dass für das hier beschriebene Debye-Modell angenommen wird, dass die Dipole nicht miteinander wechselwirken, sondern unabhängig voneinander und mit identischer Relaxa-

tionszeit τ relaxieren. Neben diesem einfachsten Ansatz gibt es noch eine Reihe weiterer, realistischerer Beschreibungen dielektrischer Relaxationen, wie z.B. das Modell von Havriliak und Negami [1966, 1967], das aus einer Modifikation der Debye-Formel entwickelt wurde:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}. \quad (2.11)$$

Damit können sowohl verbreiterte als auch asymmetrische Verlustpeaks beschrieben werden. Die Parameter $0 \leq \alpha < 1$ und $0 < \beta \leq 1$ bzw. die Exponenten $n = -\beta(1 - \alpha)$ und $m = 1 - \alpha$ beinhalten die Information über die Stärke von Asymmetrie und Verbreiterung.

Ein Spezialfall der Havriliak-Negami-Beschreibung ist die Cole-Cole-Formel [Cole und Cole 1941], die eine symmetrische Verbreiterung der Debye-Verlustkurven beschreibt ($\alpha \neq 0$, $\beta = 1$):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.12a)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \cos(\varphi) \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2 \cdot (1-\alpha)} \right]^{-1/2} \quad (2.12b)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \sin(\varphi) \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2 \cdot (1-\alpha)} \right]^{-1/2} \quad (2.12c)$$

$$\text{mit } \tan(\varphi) = (\omega\tau)^{1-\alpha} \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}$$

Der Parameter α ist ein Maß für die Verbreiterung des Verlustpeaks: $\alpha = 0$ entspricht dem Debye-Fall, und $(1 - \alpha)$ ist der Betrag der asymptotischen Steigung der beiden Peak-Flanken in $\varepsilon''(\omega)$ bei doppelt-logarithmischer Auftragung. Mit der Cole-Cole-Funktion konnten die meisten der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Relaxationen angepasst werden.

Ein zweiter Spezialfall des Havriliak-Negami-Modells ist die Cole-Davidson-Formel [Davidson und Cole 1950], die eine asymmetrische Verbreiterung des Debye-Verlustpeaks beschreibt, wobei die linke Flanke die Debye-Form beibehält ($\alpha = 0$, $\beta \neq 1$):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)]^\beta}. \quad (2.13)$$

Das Havriliak-Negami-Modell ist rein phänomenologisch motiviert, ihm liegen keine mikroskopischen Erklärungen zugrunde. Allerdings ergibt sich so die Möglichkeit einer einheitlichen Parametrisierung dielektrischer Messergebnisse, was Voraussetzung für einen Vergleich des Verhaltens unterschiedlicher Materialien ist.

2.1.3.2 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Wie bereits erwähnt, ist die Relaxationszeit τ eine charakteristische Größe für die Dynamik eines Systems. Ihr Verlauf mit der Temperatur soll im Folgenden diskutiert werden.

Ein Dipol im Festkörper bewegt sich in einem von seiner Umgebung bestimmten Potential, welches zumeist diskrete Orientierungen begünstigen wird. Ist dieser Einfluss stark genug, relaxieren die einzelnen Dipole, indem sie quasi zwischen diesen diskreten Zuständen hin und her springen. Diese Zustände sind voneinander durch eine gewisse Energiebarriere E_B separiert. Der makroskopische Relaxationsprozess ergibt sich aus der Statistik dieser einzelnen Sprünge über die Barriere und der unterschiedlichen Besetzung der Zustände.

Ein einfaches Modell nicht-wechselwirkender Dipole ergibt sich aus der Betrachtung einer Ladung in einem Doppelmuldenpotential mit einer Energiebarriere E_B . Dies führt zu thermisch

aktiviertem Verhalten der Relaxationszeit gemäß einem *Arrhenius-Gesetz* [Arrhenius 1889]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Der Vorfaktor τ_0 wird dabei als *Anklopfzeit* bezeichnet und entspricht anschaulich dem Zeitabstand zwischen je zwei Versuchen der Dipole, die Energiebarriere zu überwinden (sprich: umzuklappen). Sie liegt typischerweise in der Größenordnung reziproker ionischer Eigenfrequenzen.

Für sehr große Temperaturen nimmt τ den Wert der Anklopfzeit τ_0 an. Bei sehr tiefen Temperaturen können sich – in den obigen Ergebnissen nicht berücksichtigte – Tunnelprozesse bemerkbar machen. Bei nicht phononenassistierten Prozessen hängt die Tunnelwahrscheinlichkeit dabei nicht von der Temperatur, sondern lediglich von der Höhe der Barriere ab, wodurch der Wert von $\tau(T \rightarrow 0)$ begrenzt werden kann.

Bei einer Auftragung des Logarithmus der Relaxationszeit über der inversen Temperatur (sogenannte Arrhenius-Darstellung) geht das Arrhenius-Gesetz (2.14) in eine Geradengleichung über:

$$\log(\tau) = \log(\tau_0) + \frac{E_B}{k_B} \cdot T^{-1}, \quad (2.15)$$

wodurch die Höhe der Energiebarriere dann an der Steigung des Graphen ablesbar ist.

Eine empirische Verallgemeinerung des Arrhenius-Gesetzes für die Relaxationszeit beschreibt das *Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz*

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E'_B}{k_B(T - T_{\text{VFT}})}\right) \quad (2.16)$$

mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Temperatur T_{VFT} , bei der die Relaxationszeit divergiert [Vogel 1921, Fulcher 1923, Tammann und Hesse 1926]. Dieses Gesetz ist wichtig für Materialien, bei denen kooperatives Verhalten auftritt und die Kooperativität mit abnehmender Temperatur zunimmt (z.B. glasbildende Materialien). Da jedoch bisher noch keiner der zahlreichen Versuche, dieses Gesetz mikroskopisch zu erklären, allgemein akzeptiert wird, soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

2.1.3.3 Frequenz- und Temperaturabhängigkeitsbild

Wie bereits in Abbildung 2.3 dargestellt, zeigt die dielektrische Relaxation in frequenzabhängiger Auftragung eine Stufe in $\varepsilon'(\nu)$, zu hohen Frequenzen hin abfallend, mit einem zugehörigen Verlustpeak in $\varepsilon''(\nu)$. Wird nun die Temperatur erhöht, so nimmt die Beweglichkeit der Dipole zu, was in einer Verschiebung der Relaxation zu höheren Frequenzen resultiert. Häufig bleiben dabei Form und Höhe der Messkurven erhalten; Es findet also in erster Linie eine horizontale Verschiebung statt [Abbildungen 2.4a und 2.4b].

Um nun den Schritt von der frequenzabhängigen zur temperaturabhängigen Darstellung zu verstehen, wähle man in der Frequenzabhängigkeit eine feste Frequenz (hier z.B. 10^3 Hz, gestrichelte Linie) und beobachte schrittweise den Verlauf bei ansteigender Temperatur.

Trägt man dies nun wiederum als Ordinate über die Temperatur als Abszisse auf, so ergibt sich folgender, in Abbildungen 2.4c und 2.4d dargestellter Verlauf: In ε' findet mit zunehmender Temperatur ein sukzessiver, stufenähnlicher Anstieg von ε_∞ zu ε_s statt. Der Verlust ε'' hingegen steigt zunächst an, um anschließend wieder abzufallen, was in der Form eines Peaks resultiert.

Somit können dielektrische Relaxationen nicht nur in der frequenzabhängigen Darstellung, sondern auch in der Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Bei einer Analyse in der temperaturabhängigen Darstellung muss jedoch beachtet werden, dass Überlagerungen der Relaxation durch andere Effekte den temperaturabhängigen Verlauf auch sehr stark verändern können,

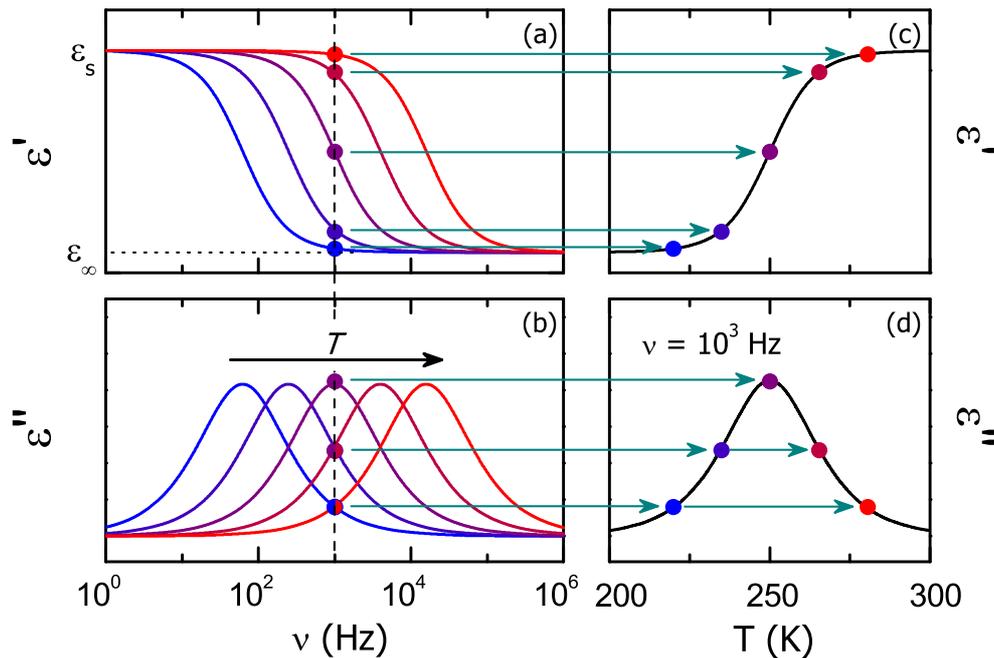


Abbildung 2.4: (a,b): Frequenzabhängige Darstellung einer typischen dielektrischen Relaxation bei fünf verschiedenen Temperaturen.
(c,d): Zugehörige temperaturabhängige Darstellung, exemplarisch für $\nu = 10^3$ Hz.

so dass für eine detaillierte Analyse stets auch eine Betrachtung in der Frequenzabhängigkeit vorgenommen werden muss.

2.1.4 Leitfähigkeitsbeiträge

Die komplexe Leitfähigkeit σ^* hängt mit der komplexen dielektrischen Konstante ε^* über die Gleichung $\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)$ zusammen, wenn man definiert $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$. Für Real- und Imaginärteil ergeben sich

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad \text{und} \quad \sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega). \quad (2.17)$$

Dementsprechend spiegeln sich Leitfähigkeitseigenschaften auch im Verlauf der dielektrischen Konstante wider.

Reine (elektronische) DC-Leitfähigkeit⁽⁴⁾ σ_{dc} geht demnach nicht in ε' ein, führt jedoch zu einem (bei doppelt-logarithmischer Auftragung linearen) Abfallen des dielektrischen Verlusts mit der Frequenz: $\varepsilon''(\omega) = \sigma_{dc}/(\varepsilon_0\omega)$. Ein Wechselstrom- oder AC-Leitfähigkeitsbeitrag⁽⁵⁾ hingegen wirkt sich auch auf ε' aus, wobei in der Literatur mit einer Reihe unterschiedlicher Modelle versucht wird, den verschiedenen Transportmechanismen gerecht zu werden.

2.1.4.1 Hüpfleitung

Elektronen in Metallen und im Leitungsband von Halbleitern sind in einem perfekt periodischen Kristallgitter durch die Ausbildung von Bloch-Wellen nahezu frei beweglich; Eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit tritt praktisch erst bei sehr hohen Frequenzen (etwa oberhalb von

⁽⁴⁾direct current (Gleichstrom)

⁽⁵⁾alternating current (Wechselstrom)

Terahertz) auf. Unordnung jedweder Art führt jedoch zu einer Lokalisierung der Wellenfunktion. In amorphen Halbleitern beispielsweise kann sich der Überlapp zweier benachbarter Wellenfunktionen so stark verringern, dass lokalisierte Zustände entstehen, deren Wellenfunktionen nicht mehr über den gesamten Kristall ausgedehnt sind (sogenannte *Anderson-Lokalisierung* [Anderson 1958]). Als weiteres Beispiel seien lokalisierte Defektzustände in dotierten Halbleitern genannt.

Diese lokalisierten Ladungsträger können nun auf das Anlegen eines elektrischen Feldes durch Hüpfen auf einen benachbarten lokalisierten Platz reagieren. Dies kann entweder durch thermisch aktiviertes Springen *über* die zwischen den Plätzen vorhandenen Energiebarrieren geschehen oder durch quantenmechanisches Tunneln durch sie *hindurch*. In beiden Fällen haben diese Übergänge stark unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten je nach Hüpfdistanz, Höhe der Energiebarriere und Energiedifferenz zwischen den lokalisierten Zuständen, wobei diese Größen aufgrund der vorausgesetzten Unordnung zufallsverteilt sind.

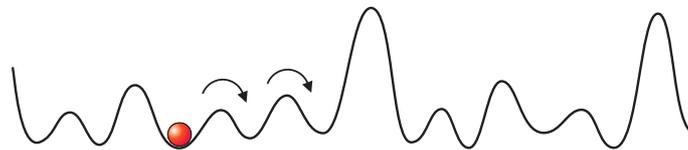


Abbildung 2.5: Skizzenhaftes eindimensionales Beispiel eines „Potentialgebirges“ über der Ortsachse.

Hüpfleitung geht in der Regel mit einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit einher, was sich stark vereinfacht an einem wie in Abbildung 2.5 skizzierten „Potentialgebirge“ anschaulich machen lässt. Der in dieser Potentiallandschaft befindliche **Ladungsträger** bewegt sich bei hohen Frequenzen im wesentlichen zwischen zwei Potentialminima hin und her. Bei geringeren Frequenzen werden dagegen größere Distanzen zurückgelegt, da mehrere Sprünge erfolgen, bevor das Feld wieder umgekehrt wird. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, auf hohe Energiebarrieren zu stoßen, was die Leitfähigkeit verringert. Tatsächlich wird bei vielen Materialien Hüpfleitung in Verbindung mit einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit beobachtet.

2.1.4.2 Variable Range Hopping

Zur Hüpfleitung wurden bereits einige mikroskopische Theorien entwickelt, wenngleich einige von ihnen nur für bestimmte Stoffgruppen anwendbar sind. Eine der bekanntesten Theorien ist das von Mott und Davis [1979] entwickelte „Variable Range Hopping“ (VRH)-Modell, das die Leitfähigkeit in vielen dotierten oder amorphen Halbleitern bei tieferen Temperaturen beschreiben kann. Der Ladungstransport erfolgt hier phononenunterstützt durch Tunneln von Elektronen oder Löchern. Da die Phononen aufgrund der tiefen Temperaturen nur wenig Energie zur Anregung beisteuern können, muss ein Zustand annähernd gleichen Energieniveaus gefunden werden, der jedoch nicht unbedingt in der direkten Umgebung vorhanden ist. Das Ladungsträgerverhalten im VRH-Modell wird daher durch den energetischen und räumlichen Abstand zweier lokalisierter Zustände bestimmt, sowie von der Phononenfrequenz.

Während die DC-Leitfähigkeit im Fall thermisch aktivierten Verhaltens einem Arrhenius-Gesetz folgt:

$$\sigma(T) \sim \exp(-E/k_B T), \quad (2.18)$$

ergibt sich beim VRH die folgende charakteristische Temperaturabhängigkeit:

$$\sigma(T) \sim \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right]. \quad (2.19)$$

Das VRH-Modell beschreibt jedoch nicht nur die DC-Leitfähigkeit einiger Systeme, sondern trifft auch Aussagen über deren AC-Leitfähigkeit. Es sagt voraus, dass sich die AC-Leitfähigkeit σ_{ac} annähernd proportional zu einer Potenz der Anregungsfrequenz ω verhält: $\sigma_{ac}(\omega) \sim \omega^s$, wobei der Exponent dabei für typische Parameter etwa $s \approx 0.8$ beträgt [Mott und Davis 1979, Elliott 1987, Long 1982].

2.1.4.3 Universal Dielectric Response

Ein *phänomenologischer* Zugang zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von Hüpfleitungsprozessen wurde von Jonscher [1977, 1983] entwickelt. Nach Auswertung einer Vielzahl von Leitfähigkeitsspektren unterschiedlicher Materialien entdeckte er eine Universalität in Form eines Potenzgesetzes $\sigma'(\omega) \sim \omega^s$, wobei $\sigma'(\omega)$ für kleine Frequenzen davon abweichend gegen den konstanten Wert der DC-Leitfähigkeit strebt. Interessant ist hier der Vergleich mit den AC-Leitfähigkeits-Aussagen des VRH, wobei jedoch das phänomenologische Modell eine Beschreibung sehr unterschiedlicher Systeme ermöglicht, von denen nur wenige mit dem theoretischen Modell des VRH kompatibel sind.

Durch die Kramers-Kronig-Relationen ergibt sich nun aus diesem Potenzgesetz auch für $\sigma''(\omega)$ ein Potenzgesetz mit dem selben Exponenten s , so dass sich zusammenfassend schreiben lässt

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^s \quad (2.20a)$$

$$\sigma''(\omega) = \tan(s\pi/2) \cdot \sigma_0 \omega^s \quad \text{mit } 0 < s \leq 1. \quad (2.20b)$$

Der Vorfaktor σ_0 ist eine i.a. gebrochen-dimensionale und deshalb physikalisch unbedeutende Größe. Der Exponent s dagegen kann Aufschluss über den Hüpfmechanismus und die Art der Ladungsträger geben, indem seine Temperaturabhängigkeit $s(T)$ mit Modellvorhersagen verglichen wird [Elliott 1987, Long 1982]. Entgegen den meisten Hüpfleitungstheorien ist s dabei von der Frequenz *unabhängig*. Meistens gilt $0.5 < s < 1$.

Wenn auch nur phänomenologisch begründet, so lassen sich in vielen Fällen mit den Gleichungen (2.20) die gemessenen Daten über einen sehr großen Frequenzbereich hinweg anpassen, weshalb dieses Verhalten auch „Universal Dielectric Response“ (UDR) genannt wird. Es wurde bereits in amorphen Halbleitern, kristallinen Halbleitern mit Defektzuständen, Gläsern, Polymeren, Ionenleitern und einigen weiteren Systemen gefunden [Jonscher 1977]. Obwohl die universelle Gültigkeit des UDR umstritten und ihr Ursprung weitgehend ungeklärt ist, erfreut sich der UDR-Formalismus großer Verbreitung zur modellneutralen Auswertung von Leitfähigkeitsspektren.

In Abschnitt 2.1.6 zur Ersatzschaltbildbeschreibung wird eine typische Signatur des UDR im dielektrischen Spektrum aufgezeigt.

2.1.5 Maxwell-Wagner-Polarisationsmechanismen

Ein in der dielektrischen Spektroskopie häufig beobachteter Beitrag zum gemessenen Signal stammt von den sogenannten *Maxwell-Wagner-* (MW-)Polarisationsmechanismen [Maxwell 1873, Wagner 1913]. Hierbei liegen Ladungsinhomogenitäten in irgendeiner Form vor, die zum einen auf makroskopischer Skala von externen Kontakten hervorgerufen werden können und zum anderen auch auf mesoskopischer Skala im Inneren des zu untersuchenden Materials beobachtet werden. Diese Inhomogenitäten können nun zusätzliche Beiträge zur Polarisation zur Folge haben, welche die intrinsische Polarisation in manchen Fällen sogar um Größenordnungen übersteigen können. Um diese nicht-intrinsischen Beiträge analytisch und/oder experimentell von dem intrinsischen Signal unterscheiden zu können, ist eine genaue Kenntnis von Funktionsweise und Signatur der jeweiligen Prozesse vonnöten.

2.1.5.1 Elektrodenpolarisation

In Kapitel 3 werden die unterschiedlichen Techniken vorgestellt, mit denen dielektrische Spektroskopie betrieben werden kann. Um eine Probe in eine der Messapparaturen einzubinden, muss dazu bei allen Messtechniken, die unterhalb des Infraroten und des Quasi-Optischen arbeiten (abgesehen von der Resonanzmethode), ein metallischer Kontakt an die Probe angebracht werden. Sind die zu untersuchenden Materialien dabei (nicht zu stark dotierte) Halbleiter, so ist dieser Kontakt i.d.R. nicht ohmsch, sondern es bildet sich im Grenzgebiet zwischen Metall und Halbleiter aufgrund von Bandverbiegung eine (unerwünschte) Verarmungsschicht aus. Je nach Breite und Höhe der sich somit ergebenden Potentialbarriere entspricht dies mehr oder weniger stark ausgeprägt dem Funktionsprinzip einer *Schottky-Diode*.

Ein anderer Mechanismus, der jedoch gleichsam zu einer dünnen isolierenden Schicht an der Oberfläche führen kann, ist eine Abweichung der Stöchiometrie in der Nähe der Probenoberfläche. Dies kann bei der Probenherstellung ebenso auftreten wie durch den Austausch des Probenmaterials mit der Umgebungsatmosphäre.⁽⁶⁾

Diese *Elektrodenpolarisation* hat nun (oftmals in einem begrenzten Frequenzbereich) Auswirkung auf sowohl Real- als auch Imaginärteil von ε^* , was sich vereinfacht wie folgt erklären lässt: Zum einen nimmt der dielektrische Verlust durch die verminderte Gesamtleitfähigkeit ab ($\varepsilon'' \sim \sigma'/\omega$), und zum anderen wirkt die (relativ dünne) Verarmungsschicht wie ein (relativ hochkapazitiver) verlustbehafteter Kondensator, der die gemessene Gesamtkapazität häufig über einen weiten Frequenzbereich stark dominieren kann. Das Zusammenspiel der Effekte führt schließlich zu einem charakteristischen frequenzabhängigen Verhalten, wie im nachfolgenden Abschnitt 2.1.6 gezeigt wird.

Anders als bei reiner DC-Widerstandsmessung, lässt sich das Problem der Elektrodenpolarisation i.d.R. nicht durch Vier-Punkt-Kontaktierung beheben, was letztendlich auf das komplexe Netzwerk von Phasenverschiebungen an den Kontakten zurückzuführen ist. Eine theoretische Behandlung der Elektrodenpolarisation geht auf Warburg [1901] und Fricke [1924, 1925, 1932] zurück.

2.1.5.2 Innere Ladungsinhomogenitäten

Ist das zu untersuchende dielektrische Material ein kristalliner Festkörper, jedoch kein Einkristall, so besteht seine Struktur aus mehreren (größeren oder auch weniger großen) einkristallinen Körnern. Bei den sogenannten *IBLC's* („Internal Barrier Layer Capacitors“) sind diese Körner relativ gut leitend und durch hochresistive dünne Schichten (Korngrenzen) voneinander getrennt. In diesem Fall fällt die an die Probe angelegte Spannung hauptsächlich entlang der Korngrenzen ab, und die Korngrenzen wirken wie eine dünne schichtförmige Verarmungszone mit einer entsprechend hohen Polarisation. Die Stärke dieser Polarisation wird bestimmt durch die in der Korngrenze verfügbaren freien Ladungsträger und die Leitfähigkeit der Probe. Je dünner dabei diese Korngrenze ist, desto höher ist entsprechend die dielektrische Konstante. Der sich so ergebende Beitrag zur dielektrischen Konstante hat die gleiche frequenzabhängige Signatur wie die Elektrodenpolarisation.⁽⁷⁾

Doch nicht nur bei kristallinen Festkörpern werden MW-Polarisationen beobachtet, auch bei Kolloiden und Suspensionen sind sie zu berücksichtigen, ebenso wie bei biologischen Materialien und phasenseparierten, kristallinen oder flüssig-kristallinen Polymeren.

⁽⁶⁾Proben mit diesem Effekt nennt man auch *SBLC's* („Surface Barrier Layer Capacitors“) in Analogie zu den im nächsten Abschnitt vorgestellten *IBLC's*.

⁽⁷⁾siehe z.B. Sinclair *et al.* [2002], wengleich in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ die hohen Werte für die dielektrische Konstante den externen Kontakten zugeschrieben werden konnten [Lunkenheimer *et al.* 2004].

Hier sei noch bemerkt, dass in der Literatur unter Maxwell-Wagner-Polarisation im engeren Sinn häufig nur die Effekte verstanden werden, die von den inneren Ladungsinhomogenitäten herrühren, die Elektrodenpolarisation also ausgenommen.

Im folgenden Abschnitt 2.1.6 wird die Signatur der MW-Polarisation im dielektrischen Spektrum beispielhaft dargestellt.

2.1.6 Ersatzschaltbildbeschreibung

Die verschiedenen in den vorigen Abschnitten diskutierten Prozesse können gegebenenfalls alle im Frequenzbereich der Orientierungspolarisation (vom quasistatischen Bereich etwa bis unterhalb von Terahertz-Frequenzen) beobachtet werden. Je nach Probe können dabei in unterschiedlichen Frequenzbereichen verschiedene Phänomene klar dominieren, oder aber es treten schwer voneinander trennbare Überlagerungen bei ähnlichen Frequenzen auf. Um nun aus einem gemessenen Spektrum die einzelnen Effekte voneinander zu separieren, macht man sich die Idee der *Ersatzschaltbildbeschreibung* zu Nutze. Hierbei wird das oftmals komplexe Verhalten der kontaktierten Probe auf ein elektrisches Schaltbild abstrahiert, das dem Verhalten dieser kontaktierten Probe entspricht. Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildes lässt sich dann das Zusammenspiel der einzelnen Modelle (sprich: Formeln) simulieren oder ein gemessenes Spektrum anpassen, woraus quantitative Informationen über die Temperaturabhängigkeit beispielsweise der Relaxationszeit gewonnen werden können. An dieser Stelle sei erwähnt, dass häufig nur wirklich *breitbandig* betriebene dielektrische Spektroskopie gesicherten Aufschluss über die unterschiedlichen Beiträge geben kann.

Im Einschub von Abbildung 2.6a ist ein Ersatzschaltbild dargestellt, das die Haupteigenschaften der dielektrischen Antwort der meisten dotierten Halbleiter beschreiben kann, wenngleich darin die für diese Arbeit interessantesten Effekte von intrinsischen Relaxationen zunächst nicht berücksichtigt werden (siehe dazu z.B. Abbildung 2.4 auf Seite 13). Das Schaltbild besteht aus der eigentlichen **(bulk-)Probe** und einem dazu in Reihe geschalteten **verlustbehafteten Kondensator** (sogenanntes R-C-Glied), der die in Abschnitt 2.1.5 behandelte Maxwell-Wagner-Polarisation repräsentiert und in der Abbildung als „**Kontakt**“ bezeichnet wird. Wie im Ersatzschaltbild skizziert, setzt sich die **intrinsische** Antwort zusammen aus der DC-Leitfähigkeit σ_{dc} , der frequenzabhängigen AC-Leitfähigkeit – hier realisiert durch den UDR-Ansatz gemäß Abschnitt 2.1.4.3 – und der dielektrischen Konstante ε_{∞} bei hohen Frequenzen:

$$\sigma'_{\text{int}}(\omega) = \sigma_{\text{dc}} + \sigma_0 \omega^s \quad (2.21a)$$

$$\sigma''_{\text{int}}(\omega) = \tan(s\pi/2) \cdot \sigma_0 \omega^s + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} \quad \text{mit } 0 < s \leq 1. \quad (2.21b)$$

Abbildung 2.6 zeigt nun die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Größen ε' , ε'' und σ' für dieses Ersatzschaltbild. Die **durchgezogenen Linien** zeigen die Antwort des gesamten Schaltbildes; Die **gestrichelten Linien** simulieren den intrinsischen Anteil entsprechend den Gleichungen (2.21) mit typischen Parametern [Lunkenheimer *et al.* 2002].

Zunächst den **intrinsischen** Anteil betrachtend, zeigt sich bei kleinen Frequenzen im unteren Teil (c) der Abbildung die DC-Leitfähigkeit, die dann bei höheren Frequenzen von der AC-Leitfähigkeit überlagert wird, wobei die asymptotische Steigung bei hohen Frequenzen in dieser doppelt-logarithmischen Auftragung dem Parameter s entspricht. Dies überträgt sich via $\varepsilon'' \sim \sigma'/\omega$ in (b) entsprechend auf $\varepsilon''(\nu)$. In $\varepsilon'(\nu)$ geht σ_{dc} nicht ein (a); Bei kleinen Frequenzen dominiert hier stattdessen die AC-Leitfähigkeit, und bei hohen Frequenzen strebt $\varepsilon'(\nu)$ schließlich gegen ε_{∞} .

Unter Hinzunahme des **R-C-Gliedes** für den MW-Kontaktbeitrag verändert sich nun die Antwort des Gesamtsystems zu dem in der Abbildung mit **durchgezogenen Linien** dargestellten Verlauf. Die in Abschnitt 2.1.5 diskutierte dünne Verarmungszone wirkt zum einen wie ein großer

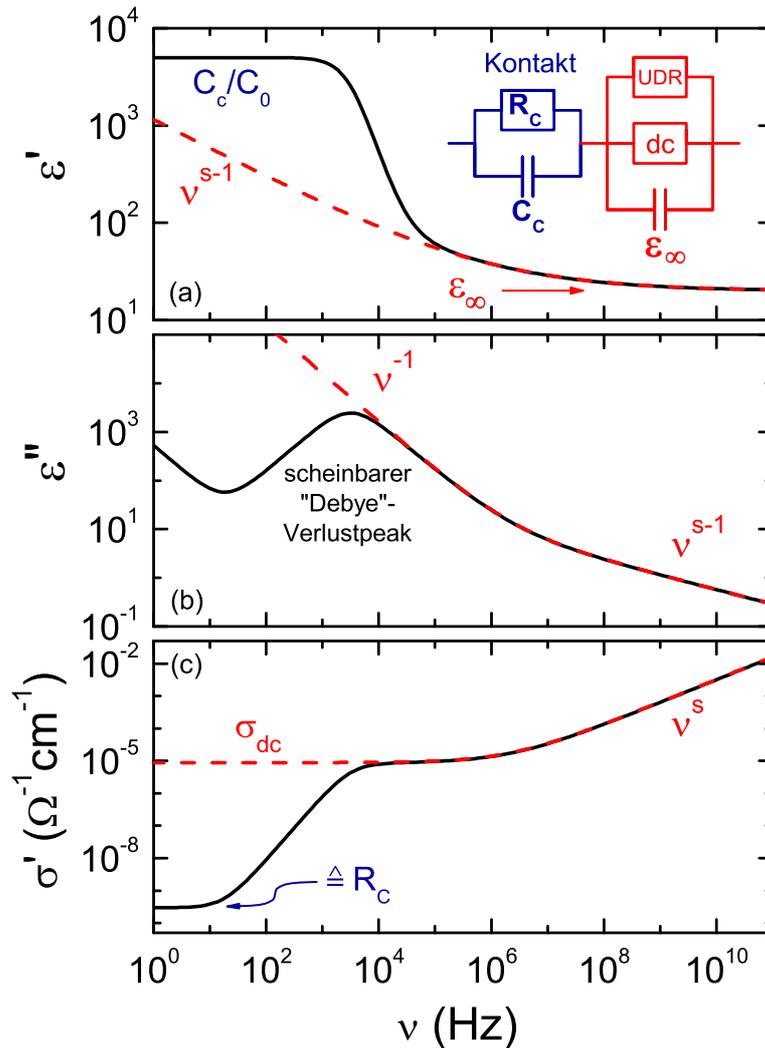


Abbildung 2.6: Frequenzabhängige dielektrische Antwort für das in (a) gezeigte Ersatzschaltbild. Die **durchgezogenen Linien** stellen dabei die Gesamtantwort dar, die **gestrichelten Linien** simulieren den intrinsischen Anteil entsprechend den Gleichungen (2.21). Die Parameter wurden nach dem typischen Verhalten **dotierter Halbleiter** mit **Schottky-Kontakten** gewählt (nach Lunkenheimer *et al.* [2002]).

Widerstand R_c , der in (c) für kleine Frequenzen die Gesamtleitfähigkeit bestimmt. Zum anderen wirkt diese dünne Verarmungsschicht wie eine große Kapazität C_c , was nach Division durch die Leerkapazität C_0 der Probengeometrie in (a) einem hohen Wert für ϵ' entspricht. Zu höheren Frequenzen hin schließt nun die Kontaktkapazität kurz, was auch den Kontaktwiderstand überbrückt und somit das gesamte R-C-Glied eliminiert. Für hohe Frequenzen zeigt daher das Gesamtsignal das intrinsische Verhalten der Probe. Im Übergangsbereich zwischen kontaktdominierter und intrinsischer Gesamtantwort beobachtet man nun in (a) eine Stufe in $\epsilon'(\nu)$ und in (b) einen zugehörigen Peak im dielektrischen Verlust, genau wie es eine Debye-Relaxation zeigen würde (siehe Abschnitt 2.1.3), wobei hier jedoch nichts relaxiert. Die Zeitkonstante dieses Gesamtschaltbildes ist näherungsweise $\tau \approx R_s C_c$, wenn R_s der intrinsische Probenwiderstand ist. Für die in Abbildung 2.6 verwendeten Parameter ergibt sich $\tau \approx 50 \mu\text{s}$, was der Frequenz entspricht, bei der in (b) der scheinbare Debye-Verlustpeak beobachtet wird ($\nu = 1/(2\pi\tau) \approx 3 \text{ kHz}$).

Es sei nochmals betont, dass in diesem Ersatzschaltbild noch keine (intrinsischen) Relaxationen berücksichtigt sind. Um eine Relaxation zu beschreiben, wird parallel zu dem intrinsischen Teil des Schaltbildes noch beispielsweise ein Debye- oder Cole-Cole-Term geschaltet, entsprechend Gleichungen (2.9), Seite 9 bzw. (2.12), Seite 11.

Ferner sei angemerkt, dass zur Beschreibung allein der MW-Relaxation grundsätzlich bereits ein Ersatzschaltbild mit drei Elementen genügt: σ_{dc} , ε_{∞} und ein Kontakt-Kondensator C_c . Im Gegensatz dazu wurde beispielsweise in Nakhmanson [1976] für eine Metall-Isolator-Halbleiter-Grenzfläche ein sehr allgemeines Ersatzschaltbild mit 14 Elementen entwickelt. Das hier verwendete Schaltbild stellt einen guten Kompromiss zwischen Einfachheit und Genauigkeit dar [Lunkenheimer *et al.* 2002].

2.2 Magnetismus

Magnetismus in Festkörpern kann im wesentlichen nur zwei verschiedene Ursachen haben:

1. Beim *Diamagnetismus* werden in den Bausteinen des Festkörpers magnetische Momente durch ein äußeres Magnetfeld *induziert*. Dies tritt prinzipiell bei allen Materialien auf, jedoch wird dieser relativ schwache Effekt häufig von anderen Mechanismen überlagert.
2. Die zweite Möglichkeit ist, dass die durch die Bahnbewegung und den Spin der Kristallelektronen bedingten magnetischen Momente in einem Magnetfeld ausgerichtet werden. Ist dabei hierfür nur das äußere Feld verantwortlich, so spricht man von *Paramagnetismus*; Wird dagegen die Ausrichtung durch eine Wechselwirkung mit den anderen Gitteratomen des Festkörpers bestimmt, so hat man es mit (*Anti-*)*Ferromagnetismus* oder verwandten Ordnungsphänomenen zu tun.

Paramagnetische Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine positive magnetische Suszeptibilität χ besitzen: $M = \chi H$, $\chi > 0$, wobei M die Magnetisierung ist und H das externe Magnetfeld beschreibt. Im Gegensatz zu diamagnetischen Materialien *verstärken* Paramagneten demnach ein äußeres Feld. Ursache für dieses Verhalten ist die Ausrichtung der (bereits vorhandenen) mikroskopischen magnetischen Momente durch ein äußeres Magnetfeld, wobei die einzelnen magnetischen Momente voneinander unabhängig sind. Nach Abschalten des Magnetfeldes wird hier – im Unterschied beispielsweise zu Ferromagneten – die Ausrichtung durch thermische Fluktuationen sofort wieder zerstört.

2.2.1 Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus

Bei *magnetisch geordneten* Materialien existiert demgegenüber eine Kopplung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten. Die häufigsten magnetischen Ordnungsformen sind dabei in Abbildung 2.7 dargestellt. In einem Ferromagneten sind die elementaren magnetischen Momente (bei reinem Spin-Magnetismus die *Elektronenspins*) parallel zueinander ausgerichtet, in einem Antiferromagneten sind sie antiparallel. Ein Ferrimagnet stellt eine Mischform dar, bei der zwei unterschiedlich stark ferromagnetische Untergitter antiparallel zueinander orientiert sind, wodurch eine makroskopische Magnetisierung verbleiben kann. Daneben gibt es noch weitere Ordnungsformen wie beispielsweise den verkippten (*Anti-*)*Ferromagnetismus* oder eine spiral- oder schneckenförmige Spinanordnung.

Im folgenden soll nur auf Ferromagnetismus in Festkörpern näher eingegangen werden, da hier lediglich die Grundprinzipien zusammengefasst werden sollen. Für eine ausführlichere Abhandlung sei der Leser beispielsweise auf Hellwege [1988] oder Kopitzki [1989] verwiesen.

Ferromagnetismus ist ein kooperatives Phänomen von Festkörpern, welches sich dadurch auszeichnet, dass elementare magnetische Momente innerhalb eines gewissen Bereichs (einer *Domä-*

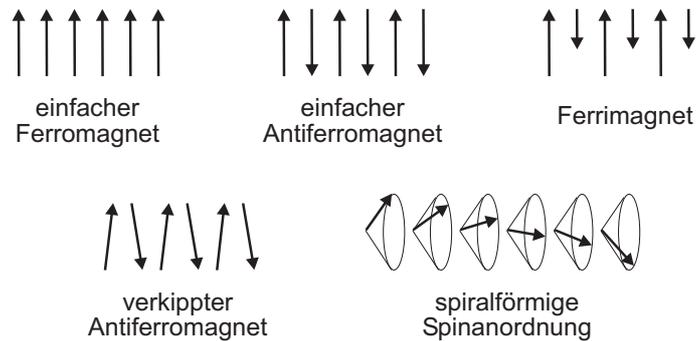


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung häufig beobachteter magnetischer Ordnungsphänomene (nach Kittel [1999]).

ne, s.u.) eine parallele Ordnung aufweisen. Solange diese Bereiche nicht einheitlich orientiert sind, ergibt sich daraus makroskopisch keine Magnetisierung. Nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes jedoch lassen sich die Domänen ausrichten, was in einer Gesamtmagnetisierung resultiert.

Für alle magnetisch geordneten Materialien existiert eine Temperatur, oberhalb derer die Ordnung zerstört wird. Oberhalb dieser sogenannten Curietemperatur T_C sind diese Stoffe dann – durch ihre ja weiterhin vorhandenen magnetischen Momente – paramagnetisch. Für $T \gg T_C$ kann die Suszeptibilität durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi = \frac{C}{T - T_{CW}} \quad (2.22)$$

mit der Curie-Konstante C und einer sogenannten paramagnetischen Curietemperatur T_{CW} . In der Molekularfeldnäherung ist dabei $T_{CW} = T_C$, jedoch ist experimentell häufig $T_{CW} > T_C$ aufgrund kurzreichweitiger Ordnung oberhalb von T_C . Ähnliches gilt für den Antiferromagnetismus, was aus Abbildung 2.8 deutlich wird. Oberhalb der Néel-Temperatur T_N ist das Material paramagnetisch. Unterhalb von T_N fällt jedoch χ mit abnehmender Temperatur wieder ab. Dies lässt sich so interpretieren, dass bei tiefen Temperaturen die Spins mit ihrer langreichweitigen antiparallelen Ausrichtung zunächst nicht auf äußere Felder reagieren. Diese Ordnung wird nun mit zunehmender Temperatur gelockert und bricht bei der Néel-Temperatur völlig zusammen. Oberhalb von T_N sind die Spins dann der Wärmebewegung ausgeliefert wie bei einem Paramagneten. Über das bei Ferromagneten beobachtete „kompliziertere Verhalten“ unterhalb von T_{CW} lässt sich keine allgemeingültige Aussage treffen.

2.2.2 Austauschwechselwirkung

Wie auch bei anderen kooperativen magnetischen Phänomenen ist beim Ferromagnetismus die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung viel zu gering, um für die Ordnung der Spins verantwortlich zu sein, zumal eine *antiparallele* Ausrichtung der magnetischen Momente energetisch günstiger wäre. Dominierende Ursache für magnetische Ordnung ist vielmehr die *Austauschwechselwirkung*. Sie ist als Konsequenz des Pauli-Prinzips ein rein quantenmechanisches Phänomen, das sich jedoch wie eine klassische Wechselwirkung bemerkbar macht.

Bei den Austauschwechselwirkungen, die zu einer spontanen Magnetisierung führen, unterscheidet man direkte und indirekte Wechselwirkungen. Eine *direkte Wechselwirkung* wird durch die Überlappung der Elektronenhüllen zweier unmittelbar benachbarter magnetischer Gitteratome hervorgerufen. Doch auch wenn sich die Elektronenhüllen der magnetischen Atome nicht überlappen, können die Spins eventuell miteinander wechselwirken, wie es bei einer *indirekten*

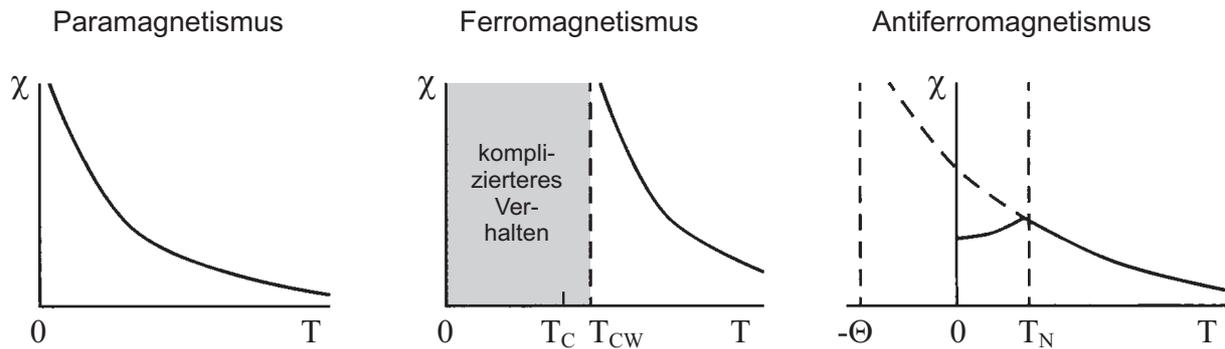


Abbildung 2.8: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von Paramagneten, Ferromagneten und Antiferromagneten. T_C ist die Curietemperatur, T_{CW} die paramagnetische Curietemperatur, T_N die antiferromagnetische Néel-Temperatur und Θ die paramagnetische Néel-Temperatur (nach Kittel [1999]).

Austauschwechselwirkung der Fall ist. Prominentestes Beispiel hierfür ist der bei Isolatoren vorkommende sogenannte *Superaustausch*. Hierbei wird die Kopplung zweier magnetischer Ionen durch ein diamagnetisches Ion vermittelt, das sich zwischen den beiden magnetischen Ionen befindet. Der Superaustausch kann – ebenso wie auch der direkte Austausch – sowohl zu ferro- als auch zu antiferromagnetischer Kopplung führen.

2.2.3 Domänen und Hysterese

Die eben genannten Austauschwechselwirkungen sind sehr kurzreichweitig, da sie nur zwischen Fermionen wirken, deren Wellenfunktionen einen wesentlichen Überlapp aufweisen. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung wirkt hingegen auch zwischen weit entfernt liegenden magnetischen Momenten. Daher steigt in einem ausgedehnten Ferromagneten der magnetische *Energieaufwand* irgendwann über den *Energiegewinn* durch die Austauschwechselwirkung, wodurch dann die ferromagnetische Ordnung des Festkörpers in unterschiedlich orientierte Bereiche gleicher Magnetisierung zerfällt. Diese Bereiche haben typischerweise Abmessungen von $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ und werden *Domänen* oder *Weiss'sche Bezirke* genannt. Sie sind durch Domänenwände (auch *Bloch-Wände* genannt) voneinander getrennt, in denen der Übergang von der einen in die andere Magnetisierungsrichtung erfolgt. Makroskopische Magnetisierung des Materials erfolgt durch ein

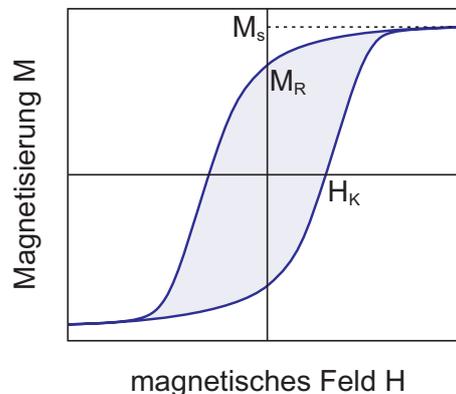


Abbildung 2.9: Ferromagnetische Hystereseschleife. Dabei sind M_s die Sättigungsmagnetisierung, H_K die Koerzitivfeldstärke und M_R die Remanenzmagnetisierung.

Verschieben der Domänenwände dergestalt, dass das Volumen der parallel orientierten Domänen zunimmt.

Die Existenz von Domänen und die Beweglichkeit der Domänenwände durch ein Magnetfeld führen zu einer irreversiblen Magnetisierung bzw. zur *Hysterese*, was in Abbildung 2.9 gezeigt ist. Die Ausbildung einer Domänenwand erfordert die Verrichtung von Arbeit gegen die Austauschwechselwirkung, die Verkleinerung der Domänen reduziert die magnetische Energie eines Festkörpers. Diese Arbeit kann aus der Fläche der Hystereseschleife berechnet werden. Ein weichmagnetisches Material (mit leicht beweglichen Domänenwänden) kann eventuell bereits durch Felder von einigen μT die Sättigungsmagnetisierung erreichen, da das Material bereits geordnet ist und nur die Domänenwände verschoben werden.

2.3 Ferroelektrizität

Ferroelektrizität wurde 1921 von J. Valasek am Rochelle-Salz (auch Seignette-Salz genannt) entdeckt [Valasek 1921]. Ferroelektrische Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie bereits ohne Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes ein elektrisches Dipolmoment aufweisen können, sie zeigen spontane Polarisierung. Diese Eigenschaft allein macht sie jedoch erst zu sogenannten *Pyroelektrika*. Im Unterschied zu rein piezo- und rein pyroelektrischen Stoffen kann die elektrische Polarisierung in *Ferroelektrika* jedoch durch das Anlegen einer Spannung auch umgepolt werden. Umgekehrt sind Ferroelektrika immer auch pyroelektrisch und damit auch piezoelektrisch.⁽⁸⁾

2.3.1 Ferro- und Antiferroelektrizität

Die Vorsilbe „Ferro“ bezieht sich bei Ferroelektrika nicht auf eine Eigenschaft von Eisen, sondern auf die Analogie zum Ferromagnetismus. Wie auch magnetisch geordnete Materialien bestehen (Anti-)Ferroelektrika aus Domänen, innerhalb derer elementare Momente eine geordnete Ausrichtung haben, wobei diese Ausrichtung bei ferroelektrisch geordneten Materialien parallel oder antiparallel sein kann. Wegen dieser Domänen werden auch in ferroelektrisch geordneten Materialien Hysteresen beobachtet, was in Abbildung 2.10 dargestellt ist.

Wie bei den Ferromagnetika die Magnetisierung, so verschwindet bei Ferroelektrika die Polarisierung bei einer bestimmten Temperatur, der ferroelektrischen Curietemperatur $T_{C,el}$. Oberhalb dieser Temperatur ist das Material paraelektrisch; Seine Dielektrizitätskonstante und elektrische Suszeptibilität⁽⁹⁾ folgen hier – analog zur ferromagnetischen Suszeptibilität – einem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\varepsilon' \approx \chi'_{el} = \frac{C_{el}}{T - T_{CW,el}}, \quad (2.23)$$

wobei χ'_{el} die elektrische Suszeptibilität, C_{el} die paraelektrische Curie-Konstante und $T_{CW,el}$ die paraelektrische Curietemperatur ist. Aufgrund der Analogie zum Magnetismus sei für den temperaturabhängigen Verlauf der para-, ferro- und antiferroelektrischen Suszeptibilität auf Abbildung 2.8 (Seite 21) verwiesen.

Trotz der phänomenologischen Analogien zur *magnetischen* Ordnung liegen den Erscheinungen mikroskopisch recht unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist für den Ferromagnetismus das quantenmechanische Phänomen der Austauschwechselwirkung verantwortlich, wohingegen die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung hier eine untergeordnete Rolle spielt. Die Gitterstruktur wird von der magnetischen Ordnung normalerweise nicht

⁽⁸⁾Auf die einzelnen Begriffe wird im nächsten Abschnitt noch genauer eingegangen.

⁽⁹⁾in Ferroelektrika ist $\varepsilon' \gg 1$ und deshalb $\varepsilon \approx \chi_{el}$

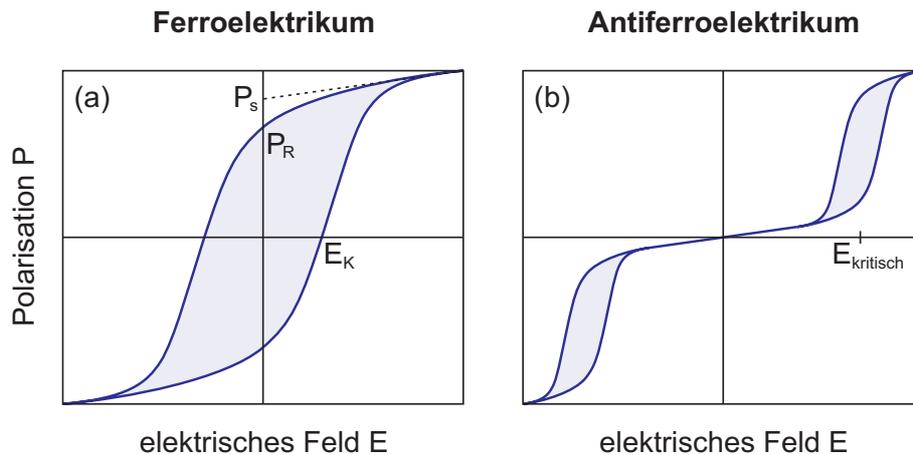


Abbildung 2.10: Ferroelektrische (a) und antiferroelektrische (b) Hystereseschleife. Hierbei sind E_K die Koerzitivfeldstärke, P_s die spontane Polarisation und P_R die remanente Polarisation. Im Antiferroelektrikum öffnet sich die Hysterese erst bei einer kritischen Feldstärke E_{kritisch} .

beeinflusst.⁽¹⁰⁾ Bei Ferroelektrika existiert demgegenüber kein quantenmechanisches Pendant zur magnetischen Austauschwechselwirkung, wodurch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den Vordergrund rückt. Die elektrische Polarisation selbst resultiert bei kanonischen Ferroelektrika aus der räumlichen Verschiebung von positiven und negativen Ladungszentren gegeneinander, so dass hier die ferroelektrische Ordnung mit einer Änderung der Gitterstruktur einhergeht. Eine genauere Betrachtung der Funktionsweise ferroelektrischer Ordnung soll in den folgenden Abschnitten vorgenommen werden.

Anders als in Abschnitt 2.1 vorgenommen, können bei der Untersuchung von (Anti-)Ferroelektrika die Wechselwirkungen zwischen den lokalen Dipolmomenten nicht mehr vernachlässigt werden. Die Divergenz der dielektrischen Konstante bei der paraelektrischen Curietemperatur bedeutet anschaulich, dass bereits ein kleines äußeres Feld eine beliebig große Polarisation hervorrufen kann („Polarisationskatastrophe“), weil es in seinem Bestreben, die Dipole entgegen den thermischen Fluktuationen zu ordnen, durch die kollektive Wechselwirkung zwischen den Dipolen unterstützt wird. Unterhalb von $T_{C,el}$ wird durch diese Wechselwirkungen auch ohne äußeres Feld eine langreichweitige Ordnung begünstigt; die Polarisation erzeugt sich selbst – es kommt zum ferroelektrischen Phasenübergang und zur Bildung spontaner Polarisation, die ein direktes Maß für die Selbstordnung des Kristalls ist und auch als Ordnungsparameter des Übergangs verwendet werden kann.

Kanonische ferroelektrische Übergänge sind eine Untergruppe der Klasse struktureller Phasenübergänge. Das Einsetzen von Ordnung ist mit dem Verlust von Symmetrie und der Absenkung der Entropie verbunden. Gleichzeitig sinkt unterhalb des Übergangs auch die Suszeptibilität, da die Fähigkeit des Systems, einem äußeren Feld zu folgen, mit der Ausbildung einer intrinsischen Ordnung abnimmt. Der rechte Teil der Abbildung 2.11 zeigt dies am Beispiel von BaTiO_3 .

Die dielektrischen Eigenschaften eines Kristalls werden sehr stark durch seine Symmetrieeigenschaften beeinflusst. Zentrosymmetrische Kristalle sind grundsätzlich unpolar. Ein äußeres Feld kann zwar an ionischen Ladungen angreifen und so mechanische Spannung und Deformation bewirken, jedoch muss dieser Effekt dann unempfindlich gegen Feldumkehr sein, d.h. von gerader Ordnung. Der quadratische Effekt feldinduzierter mechanischer Deformation wird als *Elektrostriktion* bezeichnet. In nicht zentrosymmetrischen Kristallklassen hingegen existiert fast

⁽¹⁰⁾wenn man von der Spin-Phonon-Wechselwirkung absieht, die als Sekundäreffekt ebenfalls zu einer Veränderung der Gitterstruktur führen kann.

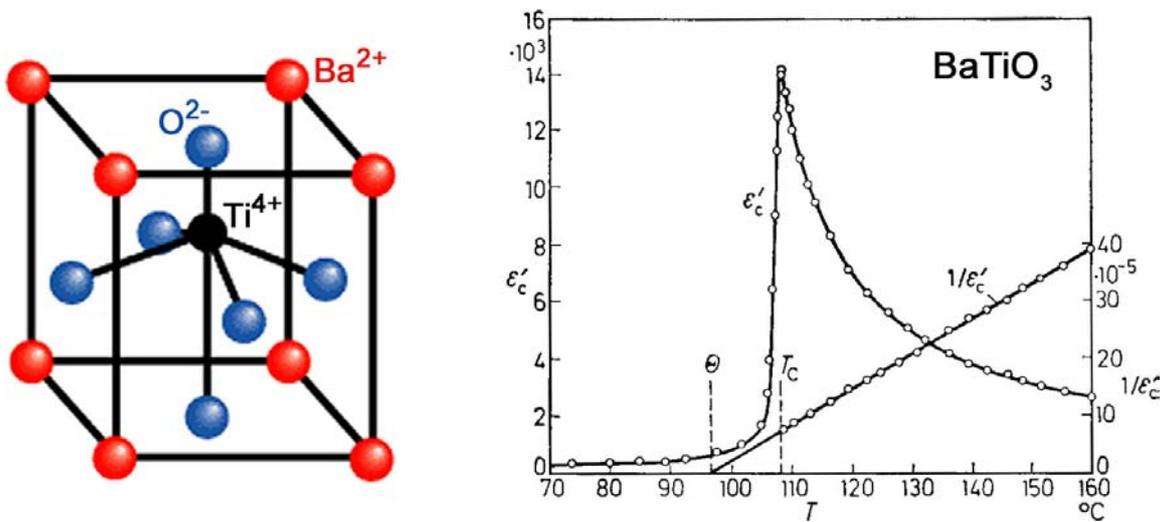


Abbildung 2.11: Schematische Struktur und temperaturabhängige dielektrische Konstante von BaTiO₃. Links: In der ferroelektrischen Phase verschiebt sich das Ti⁴⁺-Ion aus seiner Mittenposition, es geht „off-center“. (Auch die Ba²⁺-Ionen verschieben sich leicht in diese Richtung und die O²⁻-Ionen etwas dagegen.) Rechts: Beim Phasenübergang bei der ferroelektrischen Curietemperatur T_C wird das Material paraelektrisch. $\epsilon'(T)$ kann hier durch ein Curie-Weiß-Gesetz gemäß Gleichung (2.23) beschrieben werden (aus Hellwege [1988]).

immer ein linearer Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und mechanischer Deformation bzw. zwischen mechanischer Spannung und Polarisation. Es tritt *piezoelektrisches* Verhalten auf: Legt man ein elektrisches Feld in eine bestimmte Richtung des Kristalls an, zieht sich der Kristall entlang einer Achse zusammen oder dehnt sich aus. Unter den piezoelektrischen Kristallklassen sind diejenigen besonders interessant, welche auch ohne äußere Einwirkung eine polare Achse besitzen. Sie sind permanent polarisiert. Im Gegensatz zur permanenten Magnetisierung von *Magneten*, tritt die permanente Polarisation der „*Elektrete*“ jedoch nicht als permanente Feldquelle in Erscheinung, da sie durch Oberflächenladungen nach gewisser Zeit neutralisiert wird. Allerdings weist die permanente Polarisation eine Temperaturabhängigkeit auf, so dass zumindest die Änderung der permanenten Polarisation beim Erwärmen (oder Abkühlen) vorübergehend zum Vorschein gebracht werden kann. Aufgrund dieses Effektes bezeichnet man derartige Elektret-Kristalle üblicherweise auch als *pyroelektrisch* [Hemberger 1997].

Wie bereits eingangs erwähnt, sind Ferroelektrika Pyroelektrika, deren Polarisation durch ein äußeres Feld invertiert werden kann. Parallele und antiparallele Polarisationsrichtung sind strukturell identisch. Bei der Antiferroelektrizität ordnen zwei Untergitter entgegengesetzt, so dass eine makroskopische Polarisation ausbleibt. Große Felder können jedoch nun, je nach Richtung, eines der beiden äquivalenten Untergitter umklappen. Oberhalb dieser kritischen Feldstärke werden Antiferroelektrika ferroelektrisch, was in Abbildung 2.10b deutlich wird. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes oder mechanischen Druck kann eine ferroelektrische Phase auch induziert werden.

Zur Einteilung der Klasse kanonischer ferroelektrischer bzw. antiferroelektrischer Kristalle existieren verschiedene Klassifizierungen, wobei hier lediglich eine Einteilung nach der Art des Phasenübergangs in zwei Hauptgruppen vorgenommen wird [Kopitzki 1989, Kittel 1999]. Bei der ersten Klasse tritt ein *Ordnungs-Unordnungs-Übergang* auf und bei der zweiten wird ein *Verschiebungsübergang* beobachtet. Die häufigsten Vertreter der *Ordnungs-Unordnungs-Klasse* sind ferroelektrische Kristalle mit Wasserstoffbrücken. Hier existieren bereits in der ungeordneten,

makroskopisch unpolare Phase polare Mikrozustände, die allerdings im zeitlichen Mittel symmetrisch besetzt sind (z.B. ein Ion im Doppelmuldenpotential oder orientierbare Moleküle mit permanentem Dipolmoment). In der polaren Phase geht diese Symmetrie verloren und das System ordnet in einen der Zustände.

Zu der anderen und wohl bekannteren Klasse der *Verschiebungsübergänge* gehören Ionenkristalle mit einer Perovskit-Struktur ABO_3 , deren prominentester Vertreter $BaTiO_3$ ist (siehe Abbildung 2.11 links). Im paraelektrischen Zustand liegt eine kubische Kristallsymmetrie vor, bei der sich das Ti^{4+} -Ion in der Mitte des O^{2-} -Oktaeders befindet. Beim Abkühlen unter die ferroelektrische Curietemperatur findet ein struktureller Phasenübergang in ein tetragonales Kristallgitter statt, indem sich die einzelnen Untergitter gegeneinander verschieben: Ti^{4+} und Ba^{2+} verschieben sich *entlang* und O^{2-} *entgegen* einer Würfelkante, wobei die Verschiebung in der Größenordnung einiger pm liegt und beim Ti^{4+} -Ion am stärksten ist, weshalb man oft nur von einer off-center-Position des Ti^{4+} -Ions spricht [Shirane *et al.* 1957]. Durch die Strukturänderung sind nun auch die Schwerpunkte von positiver und negativer Ladung gegeneinander verschoben, so dass sich ein Netto-Dipolmoment pro Formeleinheit ergibt und der Kristall ferroelektrisch ist.

Langjährige Untersuchungen der Perovskite und speziell von $BaTiO_3$ haben ergeben, dass der d^0 -Konfiguration des Titan-Ions eine entscheidende Bedeutung für dessen ferroelektrische Instabilität zukommt. Eine Hybridisierung der Titan- d -Zustände mit den Sauerstoff- p -Orbitalen ist demnach Voraussetzung für den ferroelektrischen Grundzustand, wohingegen ein ferroelektrischer Zustand in vornehmlich ionischen Systemen nicht stabil ist. Die Rolle der d^0 -Konfiguration wurde dabei theoretisch vor allem durch first-principles-DFT-(Dichtefunktionaltheorie-)Berechnungen der elektronischen Struktur aufgeklärt [Cohen 1992, Filippetti und Hill 2002].

Vor allem in der Nähe des Phasenübergangs haben Ferroelektrika – wie am Beispiel von $BaTiO_3$ in Abbildung 2.11 dargestellt – eine hohe Dielektrizitätskonstante. Dabei muss eigentlich zunächst definiert werden, bei welchen Feldern von einem ϵ gesprochen wird, da die Polarisierung in Ferroelektrika ja gerade nichtlinear mit dem Feld verläuft (siehe Abbildung 2.10a). Wenn bei Ferroelektrika von *der* Dielektrizitätskonstante die Rede ist, so ist damit die Permittivität bei kleinen Feldern gemeint, bei denen zum einen noch praktisch keine Hysterese in Erscheinung tritt und zum anderen die Polarisationskurve $P(E)$ noch quasi linear verläuft.⁽¹¹⁾

2.3.2 Relaxor-Ferroelektrizität

Bei den bisher vorgenommenen Betrachtungen zu den ferroelektrischen Ordnungsphänomenen konnte die Frequenzabhängigkeit der beobachteten Effekte außer Acht gelassen werden. Bei den sogenannten Relaxor-Ferroelektrika spielt sie demgegenüber eine große Rolle. Während bei kanonischen Ferroelektrika – unabhängig von der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes – eine Temperatur $T_{C,el}$ existiert, bei der der Phasenübergang paraelektrisch-ferroelektrisch stattfindet, ist der Phasenübergang bei Relaxor-Ferroelektrika „ausgeschmiert“. Bei kanonischen Ferroelektrika äußert sich der Übergang durch eine nahezu frequenzunabhängige Singularität in der Dielektrizitätskonstante, wohingegen bei Relaxoren zum einen diese Singularität sehr viel „gedämpfter“ (nurmehr als Peak) in Erscheinung tritt und zum anderen eine deutliche Dispersion aufweist: Mit zunehmender Frequenz schiebt hier der Peak zu höheren Temperaturen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.12 am Beispiel von $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) dargestellt. Die Dispersion tritt entsprechend auch im dielektrischen Verlust auf.

Das „Ausschmieren“ des Phasenübergangs bedeutet, dass der Kristall seine ferroelektrischen Eigenschaften beim Wechsel zur Paraelektrizität noch partiell beibehält, beziehungsweise umgekehrt, dass er beim Übergang zur ferroelektrischen Ordnung noch partiell paraelektrisch verbleibt.

⁽¹¹⁾Genauer gesagt ist ϵ' durch die Steigung der Neukurve der $P(E)$ -Hysterese bestimmt.

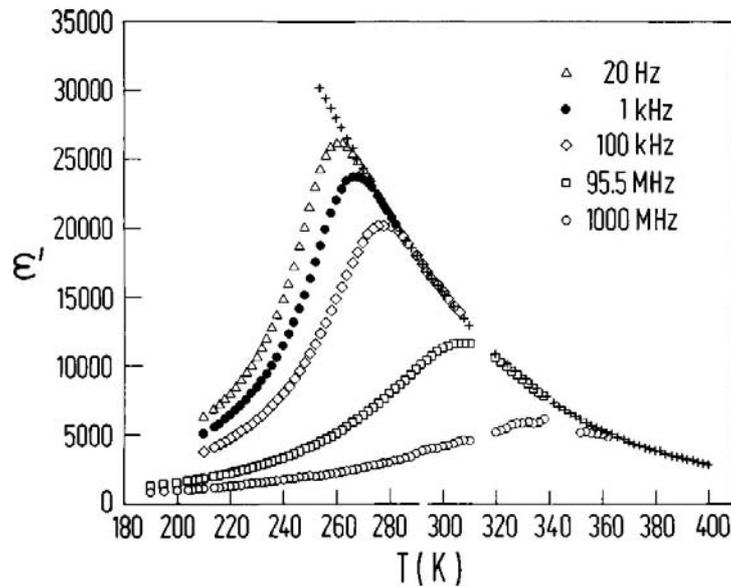


Abbildung 2.12: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' eines typischen Relaxor-Ferroelektrikums [hier $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$] für verschiedene Frequenzen. Die rechten Flanken geben den Verlauf der statischen dielektrischen Konstante ϵ_s wieder. [Levstik *et al.* 1998]

Wie in Abbildung 2.12 zu erkennen, schmiegen sich die rechten Flanken der beobachteten Peaks an die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s an, in der Abbildung durch die Symbole „+“ dargestellt. Mit abnehmender Temperatur zweigen nun von dem kollektiven Anstieg mit ϵ_s sukzessive die Kurven der verschiedenen Anregungsfrequenzen ab [Levstik *et al.* 1998].

Hier sei festgehalten, dass ein tiefgreifendes Verständnis der Funktionsweise der Relaxor-Ferroelektrizität noch immer fehlt. Jedoch gibt es verschiedene Ideen zur Erklärung dieses Phänomens. Relaxor-Ferroelektrizität wird in der Regel nur bei Mischsystemen wie PMN beobachtet. Bei diesem prototypischen System sind die Mg- und die Nb-Ionen ungeordnet, so dass es entlang jedes Pfades durch den Kristall Fluktuationen im Mg-Nb-Verhältnis gibt. Eine von G. A. Smolenskii und A. I. Agranovskaya vorgeschlagene Erklärung lautete nun, dass diese statistischen Fluktuationen in der Zusammensetzung zu großen Fluktuationen in der Curietemperatur führen, so dass über einen relativ großen Temperaturbereich hinweg eine Mischung aus ferroelektrischen (polaren) und paraelektrischen (unpolaren) Regionen existiert [Smolenskii und Agranovskaya 1960]. Dies würde jedoch nur eine Verteilung von Curietemperaturen (und damit verbunden eine Verbreiterung der Peaks) bedeuten, kann jedoch nicht die beobachtete Dynamik erklären. Eine von L. E. Cross vorgeschlagene Erklärung basiert stattdessen auf der Überlegung, dass Ferroelektrizität ein kooperatives Phänomen ist und deshalb alle an der Kooperativität beteiligten Energien mit dem Volumen skalieren. Betrachtet man die freie Energie als Funktion der Polarisation, so sind im Fall makroskopisch großer Domänen verschiedene alternative Domänenzustände durch eine Energiebarriere ΔG voneinander getrennt, die in der Regel sehr viel größer ist als die thermische Energie $k_B T$, so dass ein einmal eingenommener Domänenzustand relativ stabil ist. Bei einer Verkleinerung der Volumenskala dieser polaren Regionen (bei Perovskiten typischerweise in den Bereich von $(10 \text{ nm})^3$) kann nun jedoch diese Energiebarriere so stark verringert werden, dass $k_B T$ und ΔG in vergleichbare Größenordnungen gebracht werden können und damit die polaren Regionen instabil sind gegen thermische Bewegung. Diese ferroelektrischen Nano-Cluster werden bei höheren Temperaturen durch die thermische Bewegung dynamisch ungeordnet. Die Reduktion von ϵ' in Abbildung 2.12 beim Abkühlen unterhalb der Peak-Temperatur wird dem

sukzessiven Einfrieren dieser Cluster zugeschrieben, was auf derselben Zeitskala geschieht wie der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes entspricht [Cross 1987].

2.3.3 Weitere Mechanismen

Neben den eben beschriebenen Varianten der Ferroelektrizität existieren noch weitere Mechanismen, die polare Ordnung induzieren können. Als Beispiel hierfür sei die sogenannte *elektronische Ferroelektrizität* genannt, die allein durch Wechselwirkungen von Elektronen hervorgerufen werden kann. Die Coulomb-Anziehung zwischen wandernden *d*-Elektronen und lokalisierten *f*-Löchern kann hier eine „eingebaute Kohärenz“ zwischen den *d*- und den *f*-Zuständen verursachen, was die Inversionssymmetrie des Kristalls brechen und zu elektronischer Ferroelektrizität führen kann. Portengen *et al.* [1996a, b] konnten dies im Rahmen des Falicov-Kimball-Modells zeigen [Falicov und Kimball 1969].

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, geht der ferroelektrische Übergang in kanonischen Ferroelektrika wie BaTiO₃ mit einer Änderung der Kristallstruktur einher. In der ferroelektrischen Phase sind die positiven Ionen gegenüber den negativen verschoben, was zu einem permanenten elektrischen Dipolmoment führt. Dieser displazive ferroelektrische Übergang tritt auf, wenn die transversal-optische Phononenfrequenz an einem gewissen Punkt in der Brillouinzone verschwindet. In einem *elektronischen* Ferroelektrikum dagegen verursacht der ferroelektrische Übergang eine Änderung der *elektronischen* Struktur anstelle der Kristallstruktur.⁽¹²⁾ Statt der Phononenfrequenz verschwindet hier z.B. die *d-f*-Exzitonenergie bei dem kritischen Wert der *f*-Niveauenergie [Portengen *et al.* 1996a, b].

Konnte zunächst die Existenz elektronischer Ferroelektrizität lange Zeit experimentell nicht bestätigt werden, so hat insbesondere die Entdeckung neuer Übergangsmetalloxide mit kolossalen dielektrischen Konstanten die Hoffnung darauf neu aufleben lassen.⁽¹³⁾ Beispielsweise wurde in dem magnetischen ladungsfrustrierten System LuFe₂O₄ von Ikeda *et al.* [2005] Ferroelektrizität entdeckt, die offenbar durch elektronische Korrelationen getrieben wird. Polare Ordnung tritt hier gemäß den Autoren dadurch auf, dass die Elektronen mit ihrem untereinander repulsiven Potential auf einem geometrisch frustrierten Gitter miteinander wechselwirken, wohingegen Subramanian *et al.* [2006] als Grund für die Ferroelektrizität Ladungsordnung von Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen vorschlagen.

Ein anderer ungewöhnlicher zu Ferroelektrizität führender Mechanismus wurde in dem Multiferroikum BiMnO₃ beobachtet. Hier kann die Energie des Systems dadurch erniedrigt werden, dass sich die Bi³⁺-Ionen (*6s²6p⁰*) gegen ihre Sauerstoffumgebung verschieben, weil dadurch die *6s*- und *6p*-Zustände mit den Sauerstoff-*2p*-Orbitalen hybridisieren und somit das verbleibende „einsame Paar“ auf einer Seite des Bi-Ions lokalisiert wird [Seshadri und Hill 2001].

2.4 Multiferroika und (C)MC-Effekt

Multiferroika sind Substanzen, in denen mehrere sogenannte ferroische Ordnungsformen wie etwa ferroorbitale Ordnung, Ferroelastizität, (Anti-)Ferromagnetismus oder (Anti-)Ferroelektrizität *gleichzeitig*, also in einer Phase, existieren [Schmid 2004, Fiebig 2005]. Die Kombination aus Ferroelektrizität und Ferromagnetismus ist dabei besonders interessant, kommt jedoch in der Natur nur selten vor.

⁽¹²⁾wenn man von der Elektron-Phonon-Kopplung absieht, die dann nämlich als Sekundäreffekt ebenfalls zu einer veränderten Kristallstruktur führt.

⁽¹³⁾z.B. durch Homes *et al.* [2001] oder He *et al.* [2003], wobei jedoch in CaCu₃Ti₄O₁₂ – wie bereits erwähnt – die hohen Werte für die dielektrische Konstante externen Kontakten zugeschrieben werden konnten [Lunkenheimer *et al.* 2004].

Durch die Kopplung zwischen den verschiedenen Ordnungen können Multiferroika Quelle ungewöhnlicher Eigenschaften sein. Bei einem gleichzeitig ferromagnetisch und ferroelektrisch geordneten Material kann es – falls die Energieskalen der beiden Curietemperaturen vergleichbar sind – zur Wechselwirkung zwischen Magnetisierung und elektrischer Polarisierung kommen, was dann als magnetoelektrischer (ME) oder *magnetokapazitiver* (MC) Effekt bezeichnet wird. Bei Materialien mit sehr starkem MC-Effekt, wie in der vorliegenden Arbeit, spricht man dann auch von kolossalem magnetokapazitivem Effekt (CMC für „Colossal Magneto Capacitance“) in Anlehnung an den meist besser bekannten CMR-Effekt („Colossal Magneto Resistance“).

Anwendungsmöglichkeiten

CMC-Materialien sind nicht nur von einem akademischen Gesichtspunkt aus sehr interessant, sondern auch aus technologischer Sicht, denn die Wechselwirkung zwischen den beiden langreichweitigen Ordnungen kann zu völlig neuen physikalischen Effekten und in der Folge neuen technischen Anwendungen führen. Sie eröffnet die Möglichkeit der direkten Manipulation der magnetischen Ordnung durch elektrische Felder bzw. der ferroelektrischen Ordnung durch magnetische Felder. Aus mikroelektronischer Sicht lässt sich hier an Anwendungen z.B. in der Speichertechnologie denken:

- So könnte beispielsweise *magnetischer Speicher elektrisch* ausgelesen werden, was einen Geschwindigkeitsvorteil gegenüber magnetischem Auslesen bringen kann. Zudem arbeiten die heute gebräuchlichen Leseköpfe mit magnetoresistiven Materialien, die sehr viel Wärme erzeugen und empfindlich auf thermisches Rauschen reagieren. Kapazitives Auslesen dagegen könnte nahezu ohne Wärmeverluste geschehen, und obendrein könnte die sensitiver mögliche Messung der Kapazität eine höhere Dichte der Bits erlauben.
- Speicher zu *beschreiben* stellt sich als schwieriger dar, da hierfür sehr viel höhere Felder benötigt werden, jedoch ist dies prinzipiell auch denkbar und durch den hysteretischen Charakter des magnetokapazitiven Effekts⁽¹⁴⁾ zudem nicht-flüchtig möglich.
- Falls der magnetokapazitive Effekt stark genug ist, ist sogar die Realisierung eines *Schalters* denkbar, was vielfältigste Anwendungsmöglichkeiten bieten würde. So könnten beispielsweise die elektrische Polarisierung oder auch die dielektrische Konstante durch Anlegen eines Magnetfeldes quasi ein- und ausgeschaltet werden. Dabei galt zunächst, dass es prinzipiell nicht möglich sein könne, die Magnetisierung durch Anlegen eines elektrischen Feldes um 180° umzuklappen [Schmid 1999], wozu jedoch inzwischen auch gegenteilige Argumente existieren [Ederer und Spaldin 2006].
- Ungeachtet des MC-Effekts bieten Multiferroika die Möglichkeit, Informationen gleichzeitig durch elektrische *und* magnetische Polarisierung auf einer Einheit zu speichern. Auch wenn sich dabei im Falle eines ausgeprägten MC-Effekts Polarisierung und Magnetisierung stark beeinflussen können, so ist dieser Effekt doch kaum so stark, als dass nicht eine Einheit sowohl durch elektrische als auch durch magnetische Polarisierung *unabhängig* voneinander Information speichern könnte. Dies verdoppelt also die Speicherdichte und eröffnet einen zusätzlichen Freiheitsgrad im Design von Speicherelementen.
- Eine weitere interessante Anwendung stellen Magnetfeld-Sensoren dar, wobei mit Hilfe des MC-Effekts (z.B. mit PZT/Terfenol-D) heute bereits Magnetfelder von nur 1 nT gemessen werden können.

⁽¹⁴⁾nach Abschalten beispielsweise des elektrischen Feldes verbleibt eine Magnetisierung

- Eine Vielzahl weiterer technischer Anwendungen könnte sich beispielsweise im modernen Gebiet der Spintronik ergeben; Ferner kann die Kontrolle des Brechungsindex beispielsweise durch ein Magnetfeld zu interessanten Anwendungen führen.

Herausforderung bei der Suche nach Multiferroika für die technische Anwendung ist freilich, ausreichend große Effekte bei Raumtemperatur vorzufinden. Für eine ausführliche Behandlung der technischen Anwendungsmöglichkeiten sei der Leser auf Wood und Austin [1974], Ryu *et al.* [2002] und Fiebig [2005] verwiesen.

Geschichte

Zwei unabhängige Ereignisse legten bereits im 19. Jahrhundert den Grundstein zur Entdeckung des magnetokapazitiven Effekts: Wilhelm Conrad Röntgen beobachtete 1888 [Röntgen 1888], wie ein bewegtes Dielektrikum im elektrischen Feld magnetisiert wurde, und Pierre Curie zeigte 1894 [Curie 1894] durch Symmetriebetrachtungen die Möglichkeit eines intrinsischen MC-Effekts in (nicht bewegten) Kristallen.

Im Jahr 1958 entwickelten Smolenskii und Ioffe [1958] ein Konzept für neue Materialien mit koexistierender magnetischer und elektrischer Ordnung. Beobachtet wurde der magnetokapazitative Effekt dann erstmals 1960 am antiferromagnetischen Cr_2O_3 [Dzialoshinskiï 1960, Astrov 1960], was zunächst große Euphorie und Hoffnung auf baldige technische Anwendung auslöste. Allerdings wurde diese in den nächsten Jahren vorerst getrübt, da die induzierten Magnetisierungen bzw. Polarisierungen nur sehr schwach waren. Bald wurde gezeigt, dass die Stärke des MC-Effekts von dem Produkt aus elektrischer und magnetischer Suszeptibilität begrenzt wird [O'Dell 1963, Brown *et al.* 1968, Gehring 1994]. Seither war klar, dass der MC-Effekt in Materialien gesucht werden muss, die eine große elektrische und/oder magnetische Suszeptibilität aufweisen. Die größten Dielektrizitätskonstanten findet man in Ferroelektrika, während Ferromagneten die größten magnetischen Permeabilitäten zeigen. Daher sind Multiferroika – oder genauer: ferromagnetische Ferroelektrika – die Kandidaten der Wahl auf der Suche nach großem magnetokapazitivem Effekt.

Nun sind nur Multiferroika in der Natur recht selten, was daran liegt, dass (Anti-)Ferromagnetismus und (Anti-)Ferroelektrizität sich zunächst gegenseitig auszuschließen scheinen. Gewöhnliche Ferroelektrizität, wie sie in Oxy-Perovskiten vorkommt, verlangt ein Übergangsmetallion auf dem Perovskit-*B*-Platz, das in der formalen Elektronenkonfiguration d^0 vorliegt (siehe Abschnitt 2.3.1). Für magnetische Ordnung werden demgegenüber ungepaarte Spins benötigt, also eine teilweise gefüllte *d*-Schale (siehe Abschnitt 2.2). Dieser Widerspruch wurde in der Literatur bereits mehrfach behandelt (z.B. Smolenskii und Chupis [1982], Hill [2000], Hill und Filippetti [2002]). Wenn also ferroelektrische Ordnung von einem d^0 -Ion verursacht wird, so wird für den Magnetismus ein anderes Ion benötigt, das ungepaarte Spins hat. Alternativ dazu, wenn nur magnetische Ionen mit teilweise gefüllten *d*-Schalen vorhanden sind, muss für die Ferroelektrizität ein anderer Mechanismus gesucht werden. Alle bisher bekannten Multiferroika bedienen sich dabei des zweiten Szenarios und zeigen „ungewöhnliche“ Ferroelektrizität (siehe Abschnitt 2.3.3).

Das erste Multiferroikum mit magnetischer und elektrischer Ordnung wurde 1966 mit Nickel-Jod-Borazit entdeckt [Ascher *et al.* 1966], und heute stehen Multiferroika im Mittelpunkt des Interesses aktueller Forschung in der Festkörperphysik. Prominente Beispiele dieser Materialgruppe sind die schweren Seltene-Erden-Manganite wie die Perovskite TbMnO_3 oder DyMnO_3 [Goto *et al.* 2004, Kimura *et al.* 2003], das orthorhombische TbMn_2O_5 [Hur *et al.* 2004], die beiden hexagonalen Systeme YMnO_3 und HoMnO_3 [Lottermoser *et al.* 2004, Fiebig *et al.* 2002] oder die Kagomé-„Treppenverbindung“ $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [Lawes *et al.* 2005]. In dem magnetischen ladungsfrustrierten System LuFe_2O_4 wurde nun von Ikeda *et al.* [2005] elektronische Ferroelektrizität

entdeckt, und Subramanian *et al.* [2006] haben daran einen magnetokapazitiven Effekt bei Raumtemperatur beobachtet.

In Kapitel 5 dieser Arbeit werden nun die in jüngster Zeit entdeckten Multiferroika mit kolossalem magnetokapazitivem Effekt CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 vorgestellt [Hemberger *et al.* 2005, Weber *et al.* 2006].

2.5 Ligandenfeldtheorie und Jahn-Teller-Effekt

Die Ligandenfeldtheorie ist eine relativ einfache Theorie zur Erklärung der optischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften von einfachen Übergangsmetallkomplexen. Sie ist aus der von Bethe und van Vleck in den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts für Übergangsmetallsalze entwickelten Kristallfeldtheorie abgeleitet [Bethe 1929, van Vleck 1932]. Die Kristallfeldtheorie basiert auf der rein elektrostatischen Abstoßung von Punktladungen. Ihre Erweiterung, die Ligandenfeldtheorie, berücksichtigt darüberhinaus die Struktur der Liganden und liefert somit etwas bessere Ergebnisse.

Kernpunkt der Theorie ist die Betrachtung des Einflusses der als Punktladung angenommenen Liganden auf die Energien der d -Orbitale des Zentralmetalls und die Besetzung derselben. Dabei wird die Überlappung zwischen den Orbitalen des Zentralteilchens mit denen der Liganden als vernachlässigbar angenommen (was nicht immer möglich ist). Im freien Metallion sind die d -Orbitale entartet, besitzen also alle die gleiche Energie. Bringt man das Ion in ein kugelsymmetrisches Ligandenfeld, so bleibt die Entartung erhalten, jedoch steigt der Energieinhalt aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen der d -Elektronendichte und den Liganden. In einem nicht-kugelsymmetrischen Ligandenfeld wird die Entartung aufgehoben, da die Energie derjenigen Orbitale, die in Richtung der Liganden zeigen, stärker angehoben wird als die der anders orientierten.

Als Beispiel sei ein Übergangsmetallion in einem oktaedrischen Komplex mit sechs Liganden betrachtet, die sich in Richtung der drei Raumachsen dem Zentralion nähern. Wären die Liganden homogen über Kugelschalen um das Zentralion verteilt, so würde sich zunächst die Energie der d -Orbitale des Zentralteilchens aufgrund deren Abstoßung von den Liganden erhöhen, wobei diese Energieerhöhung typischerweise $20 \sim 40 \text{ eV}$ beträgt. In dem kugelsymmetrischen Ligandenfeld wären die d -Orbitale dabei noch immer entartet. Da das reale Feld der sechs Liganden jedoch nicht kugelsymmetrisch ist, ist auch die Abstoßung für die verschiedenen d -Orbitale unterschiedlich, so dass sich bei einer genaueren Betrachtung eine Aufspaltung in zwei Gruppen von Orbitalen ergibt: Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} werden t_{2g} -Orbitale genannt und erfahren eine weniger starke Abstoßung, wohingegen die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ als e_g -Orbitale zusammengefasst werden und eine stärkere Abstoßung erfahren, da sie mit den Bereichen höchster Elektronendichte direkt auf die Liganden zeigen. In dem oktaedrischen Komplex haben somit die e_g -Orbitale typischerweise um $1 \sim 5 \text{ eV}$ höhere Energien als die t_{2g} -Orbitale.

In einem tetraedrischen Komplex ergibt sich ebenfalls eine Aufspaltung in zwei Gruppen von Orbitalen, wobei die im oktaedrischen Ligandenfeld „ t_{2g} “ und „ e_g “ genannten Orbitale im tetraedrischen Fall mit „ t_2 “ bzw. „ e “ bezeichnet werden. Hier liegen im Vergleich zum oktaedrischen Fall umgekehrte Verhältnisse vor: Die e -Orbitale haben niedrigere Energien als die t_2 -Orbitale. Die Aufspaltung beträgt hier lediglich $4/9$ der Aufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld, da zum einen zwei Liganden weniger vorhanden sind und zum anderen keine Orbitale direkt auf Liganden zeigen.

Gemäß der Ligandenfeldtheorie wird somit die Entartung der fünf d -Orbitale in oktaedrischer oder tetraedrischer Koordination reduziert, wobei die Energieniveaus der t_2 - und e - bzw. der t_{2g} - und e_g -Orbitalgruppen für sich noch jeweils entartet sind. Einen weiteren Einfluss auf die Auf-

spaltung besitzt nun der *Jahn-Teller-(JT)-Effekt*, der auf E. Teller und H. A. Jahn zurückgeht [Jahn und Teller 1937]. Hierbei führt eine Verzerrung der Ligandenumgebung zu einer energetischen Bevorzugung gewisser Orbital-Orientierungen. Voraussetzung dafür ist, dass eine der entarteten Orbitalgruppen weder halb noch voll mit Elektronen besetzt ist, so dass innerhalb dieser Gruppe eine gewisse Asymmetrie in der Besetzung vorliegt. Das JT-Theorem besagt nun, dass in diesem Fall die Symmetrie der Umgebung des Zentralteilchens erniedrigt wird und die elektronisch entarteten Zustände durch die Symmetrierniedrigung aufgespalten werden.

Die Verzerrung der Ligandenumgebung (Streckung oder Stauchung) erweist sich dabei als energetisch günstig, obwohl für die elastische Verzerrung zunächst Energie aufgewendet werden muss. Jedoch sind die entarteten Zustände instabil, und so können durch eine kleine Verzerrung die besetzten Orbitale energetisch abgesenkt werden, wohingegen unbesetzte Orbitale energetisch angehoben werden. Dies erklärt auch den Grund für die geforderte Asymmetrie in der Besetzung: Im symmetrisch besetzten Fall (halb oder voll besetzt) ändert diese Aufspaltung nichts an der Gesamtenergie der Orbitalgruppe. Welche Orbitale eines JT-aktiven Ions durch die Verzerrung

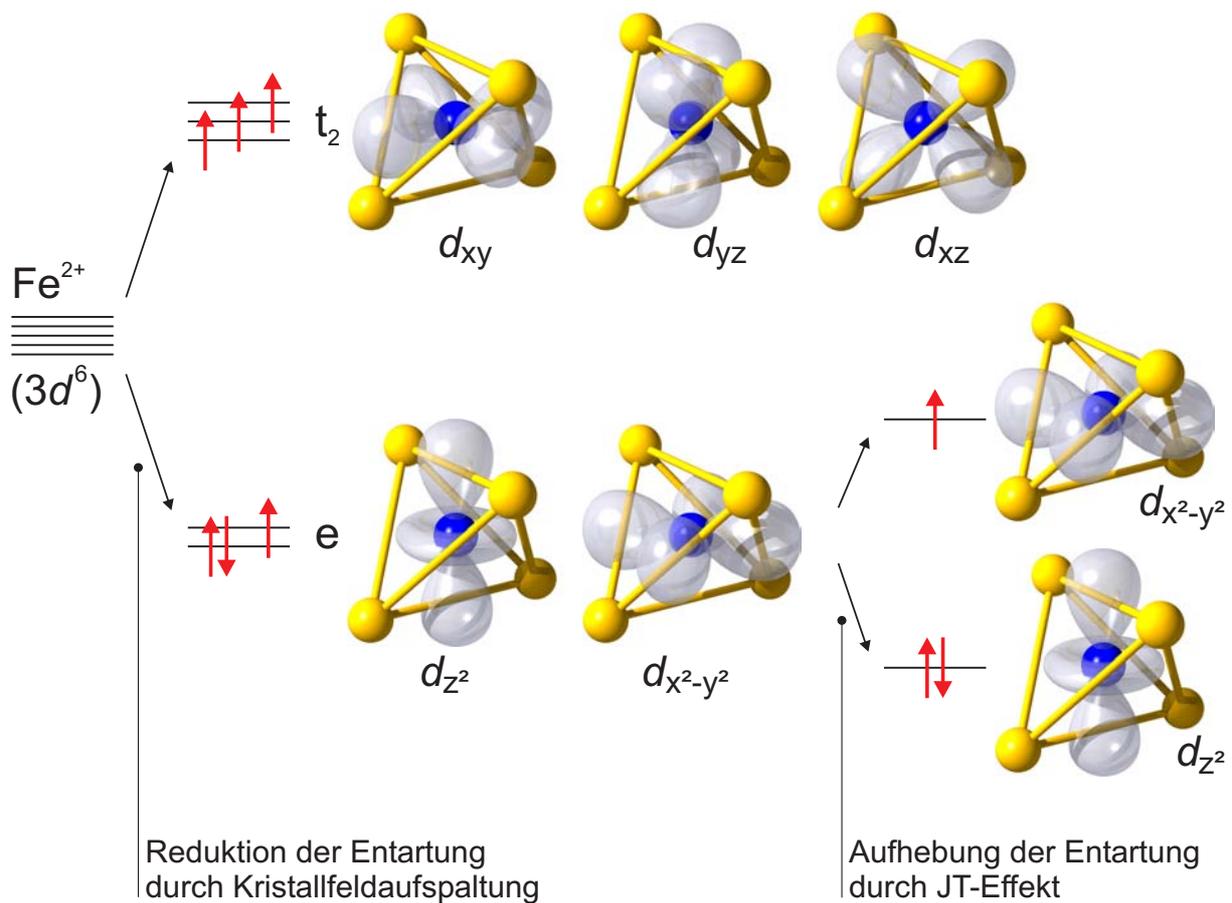


Abbildung 2.13: Veranschaulichung von Kristallfeldaufspaltung und Jahn-Teller-Effekt am Beispiel von Fe^{2+} im tetraedrischen Ligandenfeld der S^{2-} -Ionen in FeCr_2S_4 : Energieniveaudiagramm für die sechs $3d$ -Elektronen. Deren Entartung wird zunächst durch das Kristallfeld gemäß der Ligandenfeldtheorie reduziert, wodurch allerdings die Elektronen sowohl in der t_2 -Niveaugruppe als auch in der e -Gruppe noch entartet sind. Durch den Jahn-Teller-Effekt wird nun die Entartung der e -Orbitale aufgehoben, da das d_{z^2} -Orbital bei einer leichten Verzerrung des S-Tetraeders energetisch günstiger liegt (siehe z.B. Dunitz und Orgel [1957]).

energetisch begünstigt und welche benachteiligt werden, ergibt sich aus geometrischen Überlegungen. Bei einer tetraedrischen Ligandenumgebung ist die JT-Verzerrung beispielsweise für eine d^1 - und d^6 -Elektronenkonfiguration relativ gering, wohingegen sie für d^3 -, d^4 -, d^8 - und d^9 -Konfigurationen relativ stark ist [Dunitz und Orgel 1957]. Ionen mit d^2 , d^5 , d^7 und d^{10} sind nicht JT-aktiv. Jedoch lässt sich allgemein weder über die Richtung der Verzerrung (d.h. Stauchung oder Streckung), noch über deren absolute Größe eine Aussage machen. Auch die JT-Energieaufspaltung kann sehr unterschiedlich groß ausfallen und nimmt typischerweise Werte von einigen meV bis etwa eV an.

Der JT-Effekt kommt erst unterhalb einer gewissen Temperatur zum Tragen, da bei höheren Temperaturen schnelle Übergänge zwischen den verschiedenen Orbitalen der nicht abgeschlossenen $3d$ -Schale stattfinden („orbitale Flüssigkeit“). Beim Absenken der Temperatur beobachtet man dann in vielen Übergangsmetalloxiden einen JT-Übergang, der im Fall von Kooperativität normalerweise zu langreichweitiger orbitaler Ordnung in dem System führt.

Die Auswirkungen von Ligandenfeldern und JT-Effekt seien an einem für die vorliegende Arbeit relevanten Beispiel illustriert: Abbildung 2.13 zeigt das Energieniveaudiagramm für die sechs $3d$ -Elektronen des Fe^{2+} -Ions in FeCr_2S_4 . Bei einem isolierten Fe^{2+} -Ion oder einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld wären diese Elektronen zunächst entartet. Da sie jedoch auf dem Spinell-A-Platz tetraedrisch von den Schwefel-Ionen umgeben sind, spaltet dieses Energieniveau durch das Kristallfeld auf in ein energetisch höheres t_2 -Triplet und ein niedrigeres e-Dublett, wobei sich aufgrund der Hundschens Regeln jeweils drei Elektronen in jeder Niveaugruppe befinden⁽¹⁵⁾. Die Aufspaltung der beiden Niveaus beträgt etwa 0.5 eV [Eibschutz *et al.* 1967]. Das t_2 - und das e-Niveau sind zunächst noch jeweils entartet. Für die t_2 -Orbitale ist diese Entartung direkt durch die Geometrie zu erkennen, da die Orbitale zusammen mit den Schwefel-Tetraedern jeweils durch Symmetrioperationen ineinander überführbar sind. Bei den e-Orbitalen ist nicht sofort ersichtlich, dass das d_{z^2} -Orbital dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital völlig gleichwertig sein soll. Es wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, dass ein d_{z^2} -Orbital als Linearkombination von zwei Orbitalen $d_{z^2-y^2}$ und $d_{z^2-x^2}$ angesehen werden kann, welche die gleiche Gestalt wie das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital haben, lediglich anders orientiert sind.

Durch die asymmetrische Besetzung dieses noch entarteten e-Dubletts ist nun die Voraussetzung für den JT-Effekt erfüllt. Von den beiden Spin-up-Elektronen in diesem Dublett befindet sich jeweils eines in einem d_{z^2} -Orbital und in einem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Für das Spin-down-Elektron wären in einem idealen Schwefel-Tetraeder beide Orbitalzustände energetisch gleichwertig, jedoch ist dieser ideale Tetraeder instabil gegen eine leichte Verzerrung, da der d_{z^2} -Zustand bereits bei einer geringfügigen Streckung des Tetraeders energetisch begünstigt wird [Brossard *et al.* 1979]. Somit hebt der JT-Effekt im tetraedrisch koordinierten Fe^{2+} die Entartung des e-Bandes auf.

⁽¹⁵⁾Irritierenderweise sind die *down*-Spins in Abbildung 2.13 jeweils auf das Niveau der *up*-Spins eingezeichnet, obwohl sie energetisch wesentlich höher liegen (Hundsche Regel). Zugunsten der Übersichtlichkeit wird dies jedoch in der Literatur häufig praktiziert.

3 Experimentelle Details

Im folgenden soll auf die experimentelle Durchführung der für die vorliegende Arbeit verwendeten Messmethoden näher eingegangen werden.

3.1 Dielektrische Spektroskopie

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die in der Arbeitsgruppe vorhandenen Messtechniken und Messinstrumente der dielektrischen Spektroskopie. Diese sind zusammen mit den jeweiligen Frequenzbereichen, in denen sie arbeiten, aufgetragen.

Mit der Kombination dieser verschiedensten Methoden ist es möglich, ein ungewöhnlich breites Frequenzspektrum von 21 Frequenzdekaden abzudecken, welches von Mikrohertz (10^{-6} Hz) bis Petahertz (10^{15} Hz) reicht. Die verschiedenen Messbereiche schließen dabei nahtlos aneinander an oder überdecken einander. Sämtliche Apparaturen erlauben die Bestimmung der *komplexen* dielektrischen Permittivität $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$.

Von den gezeigten Messmethoden entstammen die Daten der vorliegenden Arbeit dabei aus dem Frequenzbereich Millihertz bis Gigahertz unter Verwendung der Frequenzantwort-Analyse, der selbstabgleichenden Messbrücken sowie der Reflexionstechnik, weshalb in den folgenden Ab-

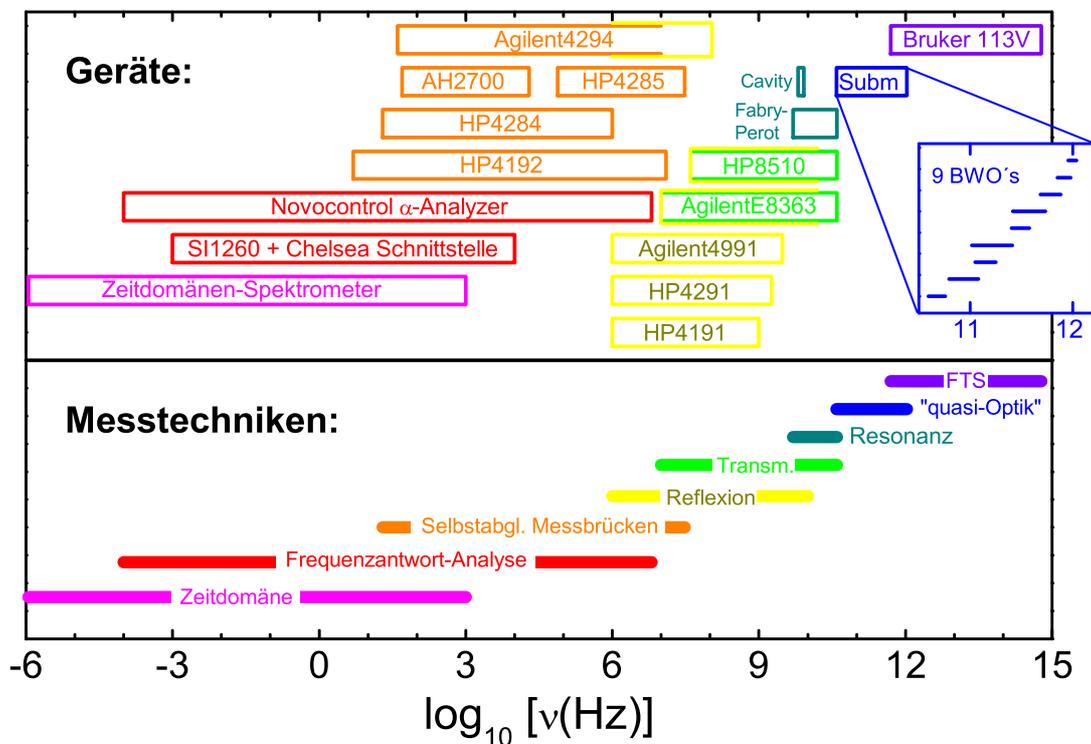


Abbildung 3.1: Die in der Arbeitsgruppe vorhandenen Messtechniken und -instrumente der dielektrischen Spektroskopie. Hierbei kann nahezu lückenlos ein Frequenzbereich von Mikrohertz bis Petahertz abgedeckt werden, was einer Bandbreite von 21 Frequenzdekaden entspricht [Schneider *et al.* 2001].

schnitten auf diese drei Messmethoden näher eingegangen werden soll. Zunächst seien jedoch aus der Fülle der dielektrischen Messgrößen die unterhalb des (quasi-)Optischen wichtigsten Größen kurz zusammengefasst.

3.1.1 Messgrößen

Gemessen werden hier *Impedanz* Z , *Admittanz* Y oder *Kapazität* C^* , wobei diese Größen komplex sind und gleichwertig jeweils die gesamte dielektrische Information beinhalten. Daraus lassen sich unter Einbeziehung der Geometrie der Probe der spezifische Widerstand ρ^* , die Leitfähigkeit σ^* und die Dielektrizitätskonstante ε^* berechnen.

Impedanz Z

Die Impedanz Z , auch komplexer Widerstand genannt, wird definiert als Quotient aus angelegter Spannung U^* und daraus resultierendem Strom I^* , $Z \equiv U^*/I^*$. Spannung und Strom sind dabei ebenfalls komplexe Größen, um die Phasendifferenz zwischen ihnen berücksichtigen zu können. Es lässt sich schreiben:

$$Z = R + iX \quad (3.1)$$

mit der Resistanz (oder auch „Wirkwiderstand“) R als Realteil, und der Reaktanz X (auch „Blindwiderstand“ genannt) als Imaginärteil. Hieraus lässt sich der komplexe spezifische Widerstand ρ^* wie folgt berechnen:

$$\rho^* = \rho' + i\rho'' \equiv Z \cdot A/d, \quad (3.2)$$

wenn A der stromdurchflossene Querschnitt (d.h. die kontaktierte Fläche) und d die Dicke bzw. Länge der Probe sind.

Admittanz Y

Der Kehrwert der Impedanz ist der komplexe Leitwert oder die „Admittanz“ $Y \equiv I^*/U^* = 1/Z$, die sich wie folgt schreiben lässt:

$$Y = G' + iG'' . \quad (3.3)$$

Der Realteil G' ist der Leitwert oder die „Konduktanz“ und der Imaginärteil G'' die Suszeptanz, auch „Blindleitwert“ genannt.

Die komplexe Leitfähigkeit berechnet sich daraus zu

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \equiv \frac{Y}{A/d} . \quad (3.4)$$

Kapazität C^*

Die reelle Kapazität eines mit dielektrischem Material „gefüllten“ Plattenkondensators mit der Fläche A und dem Plattenabstand d ist

$$C' = \varepsilon' \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (3.5)$$

mit der Vakuumpermittivität $\varepsilon_0 \approx 8.85 \text{ pF/m}$, auch *elektrische Feldkonstante* genannt.

Mit der Leerkapazität $C_0 = \varepsilon_0 \cdot A/d$ des Plattenkondensators folgt für die Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon' = \frac{C'}{C_0} . \quad (3.6)$$

Durch die Einführung der komplexen Kapazität $C^* \equiv C' - iC''$ und der komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon^* \equiv \varepsilon' - i\varepsilon''$ lassen sich die im Experiment stets auftretenden Leistungsverluste (z.B. durch Leitfähigkeit) einfach beschreiben, indem man definiert:

$$Y \equiv i\omega C^* \equiv i\omega C_0 \varepsilon^*, \quad (3.7)$$

wobei $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz des angelegten Wechselfeldes ist.

Für ε'' folgt daraus eine direkte Proportionalität zum Leitwert der Probe:

$$\varepsilon'' = \frac{G'}{\omega C_0}, \quad (3.8)$$

weshalb ε'' auch als *dielektrischer Verlust* bezeichnet wird.⁽¹⁾

3.1.2 Niederfrequenz

Unter „Niederfrequenz“ werden hier die Frequenzen unterhalb des Megahertz-Bereichs verstanden, im Speziellen also die Frequenzantwort-Analyse und die selbstabgleichenden Messbrücken. Hier werden Kapazität und Leitwert der Probe direkt gemessen. Die möglichst zylinderförmige Probe wird auf ihren beiden planparallelen Seiten mit Gold oder Silber kontaktiert, wie es in Abbildung 3.2a dargestellt ist und für alle im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Messungen vorgenommen wurde. Im Falle dünner Schichten oder bei ungünstigen Probengeometrien kann jedoch auch in einer Ebene (*in-plane*-kontaktiert) gemessen werden (Abbildung 3.2b), wobei dann allerdings der Feldlinienverlauf komplizierter ist und Aussagen über Absolutwerte der dielektrischen Konstante schwer zu treffen sind.

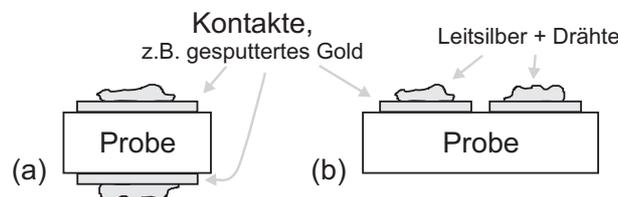


Abbildung 3.2: Schematische Seitenansicht der Probenkontaktierung. In (a) wird „durch die Probe hindurch“ gemessen und in (b) in einer Ebene (*in-plane*).

Die Messungen erfolgen dabei in sogenannter Pseudo-Vierpunkt-Kontaktierung, bei der jeweils U^+ und I^+ bzw. U^- und I^- an einem Probenkontakt kurzgeschlossen werden. Dies erlaubt, die Kabelimpedanzen zwischen dem eigentlichen Messgerät und den Probenkontakten zu eliminieren, wobei die Messung der Probe dennoch in Zweipunkt-Kontaktierung vorgenommen wird.

Frequenzantwort-Analyse

Für die Frequenzantwort-Analyse wurde der ALPHA-A HIGH PERFORMANCE FREQUENCY ANALYZER der Firma NOVOCONTROL TECHNOLOGIES verwendet, kurz „Alpha-Analyzer“ genannt. Seine wesentlichen Bestandteile sind ein Sinuswellengenerator und zwei Analysekanäle, wobei das schematische Schaltbild in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Der erste Kanal misst die an der Probe abfallende Spannung, indem bei der Beschaltung des Operationsverstärkers eine virtuelle

⁽¹⁾Im Fall eines reinen Widerstands ist $G' = G = 1/R$ proportional zur Verlustleistung $L = U^2/R$ und somit $L \sim \varepsilon'' \cdot \omega$

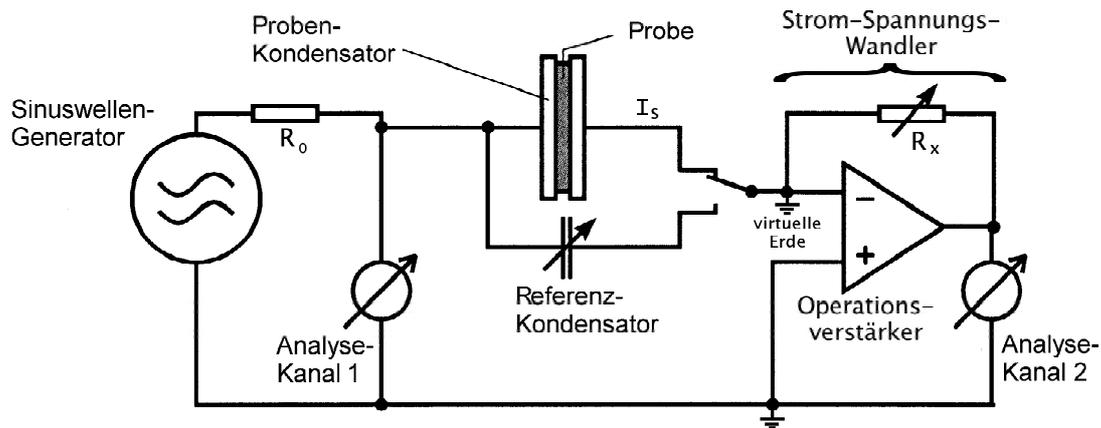


Abbildung 3.3: Schematisches Schaltbild des Alpha-Analyzers (nach Novocontrol [2004]).

Erde eingeführt wird, so dass der Analysekanal 1 indirekt die Spannung am Probenkondensator abgreift. Zur Messung des Stroms in der Probe kommt ein selbstabgleichender Strom-Spannungs-Wandler zum Einsatz, der den Strom in Spannung konvertiert, die dann mit dem zweiten Kanal gemessen wird: $I_S = -U_2/R_x$. Der Strom-Spannungs-Wandler befindet sich in einem vorgelagerten separaten Gerät, das zur Vermeidung von zusätzlichen Kabeleffekten möglichst nahe an der Probe positioniert wird. Nach jeder Probenmessung wird eine Kalibrationsmessung an einem Referenz-Kondensator durchgeführt. Dies ist eine Art „online-Kalibration“ des Strom-Spannungs-Wandlers, wodurch die Messgenauigkeit deutlich gesteigert werden kann. Der Widerstand R_0 begrenzt den Strom, falls die Impedanz der Probe zu klein wird. Aus Strom und Spannung können nun (zusammen mit der Phaseninformation) Impedanz, Admittanz und Kapazität der Probe berechnet werden.

Der Frequenzbereich der Frequenzantwort-Analyse kann prinzipiell auch durch die Kombination aus Zeitdomäne und selbstabgleichenden Messbrücken abgedeckt werden, zumal die Frequenzantwort-Analyse im Frequenzbereich $\nu < 1$ Hz verglichen mit der Zeitdomänenmessung auch sehr zeitaufwendig ist. Jedoch liefert sie dafür zum Teil wesentlich genauere Ergebnisse als die kombinierte Alternative.

Selbstabgleichende Messbrücken

Im Frequenzbereich einiger Hertz bis etwa 30 MHz kann die dielektrische Permittivität auch mit selbstabgleichenden Brücken (Impedanz-Analysatoren) gemessen werden. Zur Anwendung kam im Rahmen dieser Arbeit das HIGH-PRECISION-LCR-METER HP 4284A der Firma HEWLETT PACKARD. Es arbeitet zwischen 20 Hz und 1 MHz und verwendet das sogenannte Vierpolverfahren. Zur Bestimmung der Impedanz der Probe wird eine Wechselspannung an den Probenkondensator angelegt (siehe Abbildung 3.4). Der hervorgerufene Strom I_P wird durch den entgegengesetzten gerichteten Strom I_R kompensiert, der durch einen Nulldetektor und einen Modulator erzeugt wird. Es entsteht ein virtuelles Nullpotential an der Probe, so dass die gesamte Spannung U_P am Probenkondensator abfällt. Mit Hilfe des Spannungsabfalls U_R am Referenzwiderstand R erhält man wieder die komplexe Probenimpedanz $Z = U_P R/U_R$ oder auch Admittanz und Kapazität.

Bei selbstabgleichenden Messbrücken treten oberhalb von etwa 1 MHz systematische Messfehler auf, die durch unkompensierbare Verlustbeiträge durch die Messleitungen verursacht werden. Diese Problematik verschärft sich im Fall kleiner Verluste.

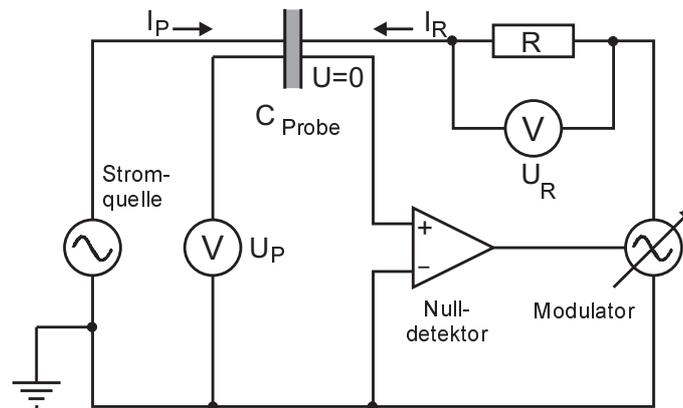


Abbildung 3.4: Schematisches Schaltbild einer selbstabgleichenden Messbrücke (aus Brand [2001]).

3.1.3 Hochfrequenz

Mit „Hochfrequenz“ ist hier der Frequenzbereich der Reflexionstechnik gemeint, der sich etwa von 1 MHz bis 10 GHz erstreckt. Er überschneidet sich im unteren Bereich mit dem Arbeitsbereich der soeben vorgestellten selbstabgleichenden Messbrücken. Die im vorigen Abschnitt zuletzt genannten Leitungsverluste, die oberhalb des MHz-Bereichs verstärkt auftreten, werden hier durch den Einsatz von Koaxialleitungen vermieden. Das Signal wird *zwischen* innerem und äußerem Leiter transportiert.

Bei der Reflexionstechnik wird die zu untersuchende Probe auf das Ende des Innenleiters einer Koaxialleitung gelegt, wie es in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist. Über den Hohlzylinder und den sehr passgenauen Stempel (beides aus Messing) überbrückt sie damit Innen- und Außenleiter der Koaxialleitung. Das Messgerät erzeugt eine elektromagnetische Welle, die über die Koaxialleitung zur Probe läuft, dort reflektiert wird und schließlich wieder im Messgerät detektiert wird. Für den Zusammenhang des gemessenen komplexen Reflexionskoeffizienten Γ und der komplexen Probenimpedanz Z gilt:

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad \text{bzw.} \quad Z = Z_0 \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma},$$

wobei Z_0 die charakteristische Impedanz des Koaxial-Aufbaus ist, die bei den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Apparaturen 50Ω beträgt.

Alternativ zur Messung des Reflexionskoeffizienten bestimmen manche Geräte auch direkt Strom und Spannung an der Probe und vergleichen diese Werte über ein sogenanntes Multiplexing-Verfahren mit dem Strom-Spannungssignal an der in Reihe geschalteten Referenzimpedanz.

In dem Frequenzbereich, in dem die Reflexionstechnik arbeitet, treten Leitungsverluste bereits deutlich in Erscheinung. Durch den Weg, den die Welle bis zum Ende der Koaxialleitung

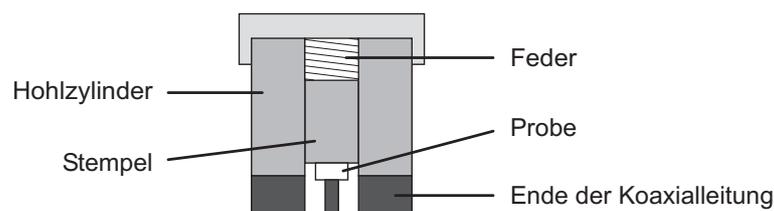


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Hochfrequenz-Probenhalters im Querschnitt.

zurücklegt, entsteht eine Phasenverschiebung, und an den Übergangsstellen treten zusätzliche Reflexionen auf. Um diese Effekte zu korrigieren, wird eine Kalibration mit (mindestens) drei Standardwiderständen durchgeführt: $0\ \Omega$, $0\ S$ und $50\ \Omega$. Um nun auch die Beiträge des Probenhalters zu eliminieren, wird zusätzlich noch eine sogenannte Kompensation durchgeführt. Dazu wird zunächst das Signal eines Kurzschlusses gemessen, der durch ein in den Probenhalter eingebautes Messingplättchen mit Probengeometrie repräsentiert wird, und anschließend ein offener Abschluss detektiert, indem der Stempel des Probenhalters so montiert wird, dass er den Innenleiter der Koaxialleitung nicht berührt („Luftmessung“, idealerweise ebenfalls mit Probengeometrie). Die Fähigkeit des Aufbaus, auch bei hohen Frequenzen ($\sim\text{GHz}$) noch präzise Werte zu liefern, hängt stark vom Design des Probenhalters ab, was vor allem für die Integration in Heiz- bzw. Kühlsysteme viel „Know-How“ erfordert, da möglichst an jeder Stelle von Zuleitungen und Probenhalter die charakteristische Impedanz eingehalten werden muss, um Reflexionen zu vermeiden (siehe dazu Böhmer *et al.* [1989]).

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Reflexionsmessungen wurde der E4991A – RF IMPEDANCE/MATERIAL ANALYZER der Firma AGILENT TECHNOLOGIES verwendet. Er arbeitet nach dem Multiplexing-Verfahren und im Frequenzbereich von 1 MHz bis 3 GHz.

3.2 Feldabhängige Polarisation: $P(E)$

Die dielektrische Spektroskopie arbeitet mit elektrischen Feldern, bei denen die beobachtete Polarisation zum angelegten Feld proportional ist, wie in Abschnitt 2.1 diskutiert. In diesem linearen Bereich ist die Dielektrizitätskonstante daher feldunabhängig. Bei idealen Dielektrika ist diese Linearität auch bis zu hohen Feldern erfüllt. Bei Ferroelektrika dagegen verläuft die Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes deutlich nichtlinear, wodurch sich *eine* Dielektrizitätskonstante nur für kleine Feldstärken angeben lässt, bei denen noch keine Domänen umgeklappt werden können. Für größere Feldstärken muss stattdessen die Polarisation als Funktion des angelegten Feldes aufgezeichnet werden (siehe z.B. Abbildung 2.10, Seite 23).

In langreichweitig ordnenden Systemen ist die Detektion von Hystereseschleifen ein wesentliches Instrument zur Charakterisierung des ferroelektrischen Phasenübergangs. Hierzu werden bei konstanter Temperatur mindestens zwei Perioden⁽²⁾ des harmonischen Anregungsfeldes $E = E_0 \sin(\omega t)$ ausgegeben und zusammen mit dem Polarisationsignal als $P(E)$ digital registriert. Gegebenenfalls können bei gleicher Temperatur mehrere Kurven mit unterschiedlicher Frequenz oder Amplitude aufgenommen werden. Hierbei stehen Frequenzen der Größenordnung $\text{mHz} \sim \text{kHz}$ sowie Feldamplituden von bis zu $1\ \text{kV/mm}$ zur Verfügung, je nach Durchschlagfestigkeit der Probe.

Dieser $P(E)$ -Datensatz kann gegebenenfalls numerisch mittels einer phasensensiblen Fourieranalyse weiter ausgewertet werden, typischerweise bis zur dritten Fourierordnung. Daraus lässt sich wiederum (in der Näherung separierbarer Größenordnungen) die elektrische Suszeptibilität $\chi(E)$ in den ersten drei Taylorordnungen berechnen.

3.2.1 Messprinzip

Zur Realisierung der Messung ferroelektrischer Hystereseschleifen schlugen bereits 1929 C. B. Sawyer und C. H. Tower eine einfache Methode vor, die 1965 von J. K. Sinha modifiziert wurde [Sawyer und Tower 1930, Sinha 1965, Hemberger 1997]. Das Grundprinzip der *Sawyer-Tower-Schaltung* ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt.

⁽²⁾Die erste Periode kann Neukurven- oder Einschwingeffekte enthalten.

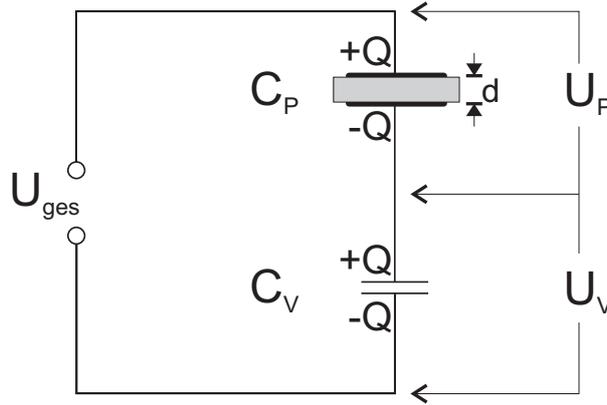


Abbildung 3.6: Prinzip der Sawyer-Tower-Schaltung (Abbildung nach Hemberger [1997]).

Hierzu wird die Probe mit der Dicke d als Plattenkondensator mit geometrischer Kapazität $C_{\text{geo}} = C_P/\varepsilon'$ präpariert (siehe Abbildung 3.2a, Seite 35). Zu der Probe in Reihe wird ein wohldefinierter Vergleichskondensator C_V geschaltet, wobei unter „wohldefiniert“ eine exakt bestimmte, möglichst lineare sowie frequenzunabhängige und verlustfreie Kapazität C_V verstanden wird. Die angelegte Spannung U_{ges} bewirkt in Probe und Vergleichskondensator die gleiche Ladungsverschiebung $Q = C_V U_V$. Über die Auswertung der beiden Teilspannungen lassen sich das makroskopische Feld E und die Polarisation P der Probe wie folgt bestimmen:

$$E = \frac{U_P}{d} \quad (3.9a)$$

$$P = D - \varepsilon_0 E = \frac{Q}{A} - \frac{\varepsilon_0 U_P}{d} = \frac{C_V}{C_{\text{geo}}} \frac{\varepsilon_0}{d} U_V - \frac{\varepsilon_0}{d} U_P \quad (3.9b)$$

Das makroskopische Feld in der Probe ist der Quotient aus der am Probenkondensator abfallenden Spannung U_P und der Probendicke d . Die Polarisation der Probe ist bestimmt durch die dielektrische Verschiebung $D = Q/A$ (der Ladung pro Fläche einer Probenkondensatorplatte) und das elektrische Feld. Gleichzeitig ist die Polarisation über

$$P = \chi \varepsilon_0 E + P_s \quad (3.10)$$

mit der Suszeptibilität $\chi = \varepsilon - 1$ und der spontanen Polarisation P_s der Probe verknüpft. Zusammen mit den Gleichungen (3.9) lassen sich somit die physikalisch interessanten Größen $\varepsilon = \varepsilon(E)$ und P_s durch die Teilspannungen U_V und U_P ausdrücken:

$$\varepsilon = \frac{C_V}{C_{\text{geo}}} \frac{U_V}{U_P} - \frac{d}{\varepsilon_0 U_P} P_s \quad (3.11a)$$

$$\text{bzw. } P_s = \frac{\varepsilon_0}{d} \left(\frac{C_V}{C_{\text{geo}}} U_V - \varepsilon U_P \right). \quad (3.11b)$$

Die spontane Polarisation liefert bei fester Temperatur lediglich einen konstanten additiven Beitrag zur dielektrischen Verschiebung und lässt sich entweder (durch Entladen des Vergleichskondensators) *eliminieren* oder (im Nullfeld) *messen*. Durch das Experiment erhält man somit getrennten Zugang zu den jeweiligen beiden Summanden in den Gleichungen (3.11). Nur den feldinduzierten Beitrag berücksichtigend ($P_s := 0$), lässt sich dann die dielektrische Konstante schreiben als $\varepsilon = \frac{C_V}{C_{\text{geo}}} \frac{U_V}{U_P}$.

3.2.2 Umsetzung

Die Verwendung hoher dynamischer Feldstärken und die phasenempfindliche Auswertung der nichtlinearen Antwort stellen besondere Anforderungen an die Messung ferroelektrischer Hysteresen. Zur konkreten Umsetzung des Sawyer-Tower-Prinzips seien im folgenden einige Details angeführt (nach Hemberger [1997]).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das angelegte Feld von dem analogen Funktionsgenerator HP3324A der Firma HEWLETT-PACKARD ausgegeben und von dem Hochspannungsverstärker MODELL 609C-6 der Firma TREK verstärkt.

Ausgelesen werden lediglich die Gesamtspannung U_{ges} und die Teilspannung des Vergleichszweiges U_V . Das Auslesen der angelegten Gesamtspannung erfolgt über einen Spannungsteiler und ist unproblematisch. Zur Messung von U_V wird ein hochohmiger Impedanzwandler verwendet, hier eines der beiden Elektrometer-Modelle EM 614 und EM 617 der Firma KEITHLEY. Die Spannung an der Probe wird nicht direkt gemessen, sondern ergibt sich aus den Messgrößen als Differenz der beiden Spannungen: $U_P = U_{\text{ges}} - U_V$, was den Vorteil hat, dass der empfindliche Probenzweig nicht durch die Eigenimpedanz eines weiteren Messsystems gestört wird.

Die Vergleichskapazität C_V wird nach Möglichkeit so gewählt, dass sie etwa um den Faktor $C_V/C_P \approx 1000$ größer ist als die Probenkapazität C_P . In die Wahl dieses Faktors gehen mehrere Überlegungen ein:

- Die typischerweise im kV-Bereich liegenden Anregungsspannungen werden somit störungsfrei auf eine dem Elektrometerverstärker am Vergleichszweig U_V zuträgliche Größe dimensioniert.
- Der ungestörte Frequenzbereich erweitert sich gemäß der Kriterien in den Gleichungen (3.14) bis (3.17) (siehe unten).
- Eine praktische Bedeutung kommt außerdem der Tatsache zu, dass sich dann die Spannung am Probenzweig durch die Gesamtspannung annähern lässt: $U_P \approx U_{\text{ges}}$. Bei den nichtlinearen Signalen hat dies den großen Vorteil, dass somit auch die Harmonizität des Anregungssignals in guter Näherung erhalten bleibt und eine Rückkopplung der nichtlinearen Ordnungen vernachlässigbar wird.

Die Erfassung der beiden Messspannungen U_{ges} und U_V erfolgt über ein Oszilloskop (hier: Modell TDS 210 der Firma TEKTRONIX). Auf diese Weise ist häufig ein direkter Zugang zu den zeitabhängigen $P(E)$ -Daten bereits analog und „online“ möglich, da (zumindest bei hochohmigen Proben mit nicht zu kleinen dielektrischen Konstanten) näherungsweise $P \sim U_V$ und $E \sim U_{\text{ges}}$ gilt. Eine weiterführende Auswertung der Daten, etwa auch im Frequenzgebiet mittels eines Lock-In-Verfahrens, erfolgt dann nach analog-digital-Wandlung im Rechner.

In Abbildung 3.6 sind messtechnisch bedingte Störungen einer *realen* Apparatur noch nicht berücksichtigt, ebensowenig eine verlustbehaftete Probenkapazität. Dem soll im folgenden gerecht geworden werden.

Abbildung 3.7 zeigt ein Ersatzschaltbild, das in relativ allgemeiner Weise eine reale Sawyer-Tower-Apparatur beschreiben kann:

Die Widerstände R_V und R_P sind vor allem durch Leitungs- und Kontaktwiderstände gegeben. G_V und G_P stellen die effektive DC-Leitfähigkeit durch Vergleichs- bzw. Probenzweig dar. Neben der intrinsischen Probenleitfähigkeit beinhaltet dies auch den Eigenwiderstand des zur Spannungsmessung verwendeten Impedanzwandlers. Zusätzlich spielen eventuell noch Kriechstrom-Leitfähigkeiten der Isolierungen und des Dielektrikums im Vergleichskondensator eine Rolle, und schließlich können noch die kapazitive Komponente C_E der Eigenimpedanz des Elektrometers

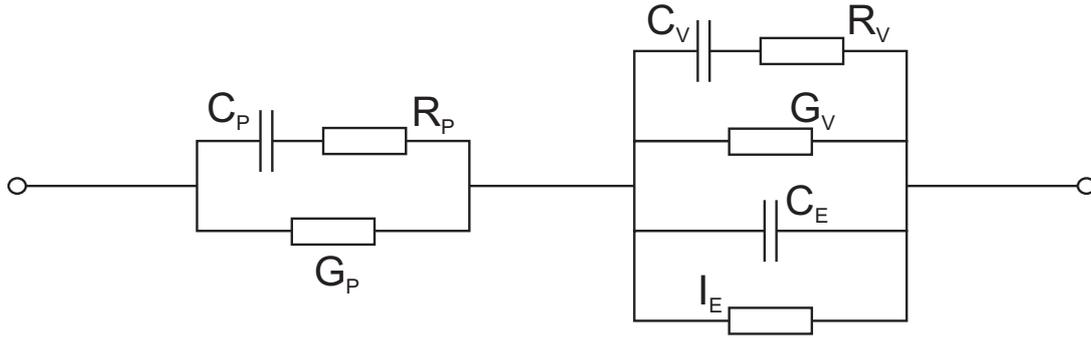


Abbildung 3.7: Allgemeines Ersatzschaltbild einer realen Sawyer-Tower-Apparatur (nach Hemberger [1997]).

sowie der für jeden Operationsverstärker unvermeidliche Offset-Strom I_E berücksichtigt werden. Die Einflüsse der jeweiligen Komponenten sollen im folgenden an dem praktisch relevanten Beispiel einer harmonischen Gesamtspannung $U_{\text{ges}} = U_0 \sin(\omega t)$ diskutiert werden.

Der verfügbare Frequenzbereich ist hier durch die Tiefpasseigenschaften mehrerer Bauteile (z.B. des Hochspannungs- und des Elektrometerverstärkers) von vornherein auf $\nu \lesssim 1$ kHz beschränkt.

Mit den Admittanzen Y_i der jeweiligen Teilzweige lässt sich für das Ersatzschaltbild in Abbildung 3.7 das frequenzabhängige Verhältnis der beiden (komplexen) Teilspannungen U_V und U_P wie folgt berechnen:

$$\frac{U_V}{U_P} = \frac{Y_P}{Y_V} = \frac{G_P + \left(R_P + \frac{1}{i\omega C_P}\right)^{-1}}{G_V + \frac{I_E}{U_V} + i\omega C_E + \left(R_V + \frac{1}{i\omega C_V}\right)^{-1}} . \quad (3.12)$$

Im Gegensatz dazu würde für eine rein paraelektrische Probe in einer idealen Messapparatur gelten:

$$(U_V/U_P)_{\text{ideal}} = C_P/C_V . \quad (3.13)$$

Der Einfluss der realen Eigenschaften der einzelnen Elemente lässt sich nun anhand der jeweiligen Abweichungen von Gleichung (3.13) analysieren [Hemberger 1997]:

1. Einfluss der Leitungswiderstände R_P und R_V :

Ergänzt man das einfachste Sawyer-Tower-Schaltbild nur um die Leitungswiderstände R_P und R_V , so ergibt sich für das Spannungsverhältnis:

$$\frac{U_V}{U_P} = \frac{\left(R_P + \frac{1}{i\omega C_P}\right)^{-1}}{\left(R_V + \frac{1}{i\omega C_V}\right)^{-1}} = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{1 + i\omega C_V R_V}{1 + i\omega C_P R_P}\right) .$$

Anschaulich bewirken die R_i -Terme eine Hemmung der Aufladeprozesse der Kondensatoren. Sie reduzieren den Ladestrom der Kondensatoren und sorgen so für einen verzögerten Eintritt der durch die physikalisch relevanten Prozesse bedingten Spannungsverteilung. Ihr Einfluss fällt mit abnehmender Frequenz und Kapazität und ist für

$$\omega C_V R_V \ll 1 \quad \text{und} \quad \omega C_P R_P \ll 1 \quad (3.14)$$

vernachlässigbar. Bei Frequenzen von $\nu \leq 1$ kHz, Leitungswiderständen $R_i \leq 1 \Omega$ und Vergleichskapazitäten $C_V \leq 1 \mu\text{F}$ liegt der Einfluss der Störung unterhalb des Promillebereiches. In der Regel wird die obere Grenze von C_V vorher dadurch bestimmt, dass U_V bei weniger hohen Anregungen nicht zu klein werden darf, da die Störungs- und Rauschanfälligkeit für Spannungen im mV-Bereich stark zunimmt (\rightarrow Erdschleifeneffekte, 50-Hz-Rauschen, Influenz- und Induktionseffekte in nicht ausreichend geschirmten Kabeln, Thermospannungen, etc.).

2. Einfluss der DC-Leitfähigkeiten G_P und G_V :

Hier folgt aus dem Ersatzschaltbild:

$$\frac{U_V}{U_P} = \frac{G_P + \left(\frac{1}{i\omega C_P}\right)^{-1}}{G_V + \left(\frac{1}{i\omega C_V}\right)^{-1}} = \frac{C_P - i\frac{G_P}{\omega}}{C_V - i\frac{G_V}{\omega}}.$$

Durch die Terme G_V und G_P können die gespeicherten Ladungen aus Vergleichs- und Probenkondensator abfließen. Die Dauer dieses Entladungsprozesses wächst mit zunehmender Kapazität und abnehmender Leitfähigkeit. Mit zunehmender Frequenz nimmt der Einfluss dieses Effektes immer weiter ab. Im Grenzfall

$$\frac{G_V}{\omega C_V} \ll 1 \quad \text{und} \quad \frac{G_P}{\omega C_P} \ll 1 \quad (3.15)$$

können die DC-Leitfähigkeiten vernachlässigt werden. G_P kann jedoch durchaus physikalisch relevant sein und zeigt sich als Beitrag zum Imaginärteil der Probenkapazität mit einer $1/\omega$ -Frequenzabhängigkeit. Die Abschätzung (3.15) zeigt, dass die Messung von U_V für tiefe Frequenzen unbedingt den Einsatz eines Impedanzwandlers erfordert. Die verwendeten Elektrometerverstärker sind jedoch per Definition außerordentlich hochohmig und haben Eingangswiderstände von bis zu $100 \text{ T}\Omega$ bzw. $G_V \leq 10^{-14} \text{ S}$. Die günstige Dimensionierung des Vergleichskondensators erlaubt es darüberhinaus, störende Messeinflüsse zu reduzieren. Das für Messungen mit hohen Anregungsspannungen ohnehin geforderte große Verhältnis von $C_V/C_P \approx 1000$ wirkt sich positiv aus. Die in dieser Arbeit auftretenden Probengeometrien und Dielektrizitätskonstanten erlaubten die ausschließliche Verwendung von Vergleichskondensatoren $C_V \geq 1 \text{ nF}$, was für Messungen oberhalb des mHz-Bereichs Störungen durch die DC-Leitfähigkeit des realen Vergleichszweiges vernachlässigbar macht.

3. Einfluss des kapazitiven Anteils C_E der Eingangsimpedanz des Elektrometers:

Das Verhältnis der beiden Spannungen ergibt sich hier zu:

$$\frac{U_V}{U_P} = \frac{\left(\frac{1}{i\omega C_P}\right)^{-1}}{i\omega C_E + \left(\frac{1}{i\omega C_V}\right)^{-1}} = \frac{C_P}{C_V + C_E}.$$

Die Eingangskapazität des Impedanzwandlers wirkt wie ein zusätzlicher Beitrag zur Vergleichskapazität. Bei den verwendeten Geräten ist $C_E \lesssim 20 \text{ pF}$, wodurch die Bedingung

$$\frac{C_E}{C_V} \ll 1 \quad (3.16)$$

durch die Dimensionierung des Vergleichskondensators $C_V/C_P \approx 1000$ gut erfüllt ist. Der Beitrag zum Absolutwert des Signals liegt dann typischerweise unterhalb von einem Promille und ist beispielsweise allein gegenüber der erreichbaren Genauigkeit bei der Bestimmung der Probengeometrie vernachlässigbar.

4. Einfluss des Offset-Stromes I_E durch den Elektrometerverstärker:
Hier lässt sich berechnen:

$$\frac{U_V}{U_P} = \frac{\left(\frac{1}{i\omega C_P}\right)^{-1}}{\frac{I_E}{U_V} + \left(\frac{1}{i\omega C_V}\right)^{-1}} = \frac{C_P}{C_V - \frac{iI_E}{\omega U_V}}.$$

Der Einfluss des Offset-Stromes des hochohmigen Elektrometerverstärkers tritt hinter dem eigentlichen Signal zurück, wenn der durch das Signal hervorgerufene Strom im Vergleichskondensator groß wird. Wenn

$$I_E \stackrel{!}{\ll} \omega C_V |\overline{U_V}|, \quad (3.17)$$

so ist dieser Einfluss vernachlässigbar. Dabei ist $C_V |\overline{U_V}| = C_V U_{V,0} / \sqrt{2}$ der mittlere Ladungsbetrag des Vergleichskondensators, und somit entspricht $\omega C_V |\overline{U_V}|$ der mittleren Ladung, die pro Zeiteinheit im Vergleichskondensator bewegt wird.

Für die verwendeten Elektrometer liegt I_E unterhalb von 10^{-14} A. Für Anregungsfrequenzen oberhalb von mHz und Vergleichskondensatoren $C_V \geq 10^{-8}$ F sind Störungen des Signals dann lediglich unterhalb des mV-Bereiches zu erwarten.

Von den diskutierten Störungen lassen sich die meisten im Rahmen der vorgenommenen Abschätzungen vernachlässigen. Ein vereinfachtes reales Sawyer-Tower-Ersatzschaltbild lässt sich demnach wie in Abbildung 3.8 gezeigt darstellen.

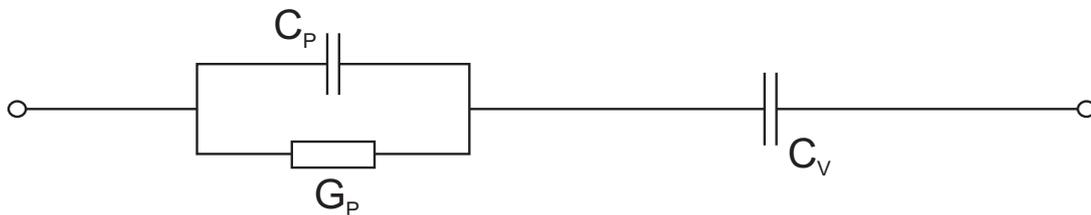


Abbildung 3.8: Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer realen Sawyer-Tower-Apparatur.

Dabei wurde bisher außer Acht gelassen, dass die Probenkapazität $C_P = C'_P - iC''_P$ selbst bereits als komplexe Größe angesetzt werden muss, um die i.a. nichtlineare komplexe Suszeptibilität widerspiegeln zu können. Zusätzlich ist für das Probenmaterial im allgemeinen ein endlicher DC-Leitwert G_P anzusetzen. G_P und C_V sind reelle Größen. Gleichung (3.12) vereinfacht sich somit zu

$$\frac{U_V}{U_P} = \frac{\omega C'_P - i(\omega C''_P + G_P)}{\omega C_V}. \quad (3.18)$$

3.2.3 Auswertung

Im folgenden soll eine graphische Auswertung der $P(E)$ -Kurven vorgestellt werden. Ist die zu untersuchende Probe nicht-vernachlässigbar verlustbehaftet, so müssen deren Leitfähigkeitseffekte vom eigentlichen Polarisationsignal separiert werden, um Aussagen über Nichtlinearität und Stärke des hysteretischen Verhaltens treffen zu können. Dazu soll die Funktionsweise der Leitfähigkeitseffekte zunächst am Fall *harmonischer* $P(E)$ -Kurven (z.B. verlustbehaftetes Paralelektrikum) diskutiert werden.

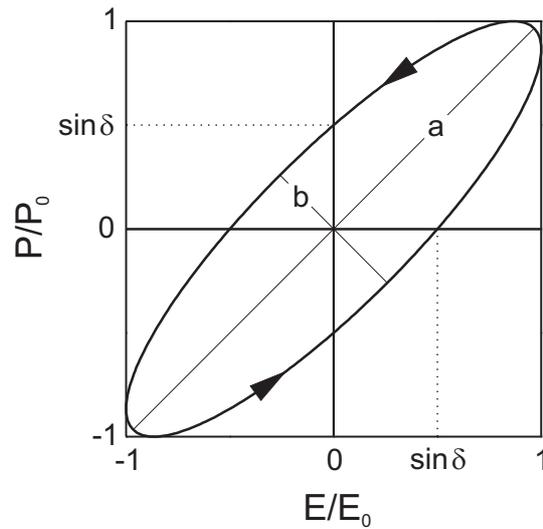


Abbildung 3.9: $P(E)$ -Relation bei einer harmonischen Antwort (nach Hemberger [1997]).

Die Auftragung der im harmonischen Fall aus den Teilspannungen U_V und U_P ermittelten $P(E)$ -Relation

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad \mapsto \quad P = P_0 \sin(\omega t - \delta)$$

ergibt eine gegen die E -Achse verkippte Ellipse, was in Abbildung 3.9 dargestellt ist.⁽³⁾ Die Polarisation eilt dabei dem Feld nach, so dass der Umlaufsinn entgegen dem Uhrzeigersinn verläuft. Der Verlustwinkel δ lässt sich aus den Maximalbeträgen und Achsenabschnitten von Feld und Polarisation bestimmen:

$$\sin \delta = \frac{E(P=0)}{E_0} = \frac{P(E=0)}{P_0} \quad .$$

Ein Bezug zur Ellipsengeometrie mit den Halbachsen a und b ergibt sich durch die Normierung von P und E auf die Maximalwerte P_0 und E_0 :

$$\left. \begin{array}{l} P \rightarrow P/P_0 \\ E \rightarrow E/E_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \tan \delta = \frac{ab}{a^2 - b^2} \\ a^2 + b^2 = 2 \end{array} \right. \quad (3.19)$$

Der Neigungswinkel der Ellipse beträgt dann 45° , und mit den Gleichungen (3.19) folgt für den Verlustfaktor im Fall schmaler Ellipsen eine direkte Proportionalität zur kleinen Halbachse:

$$\tan \delta = \frac{b\sqrt{2-b^2}}{1-b^2} \quad b \ll 1 \quad \approx \sqrt{2}b. \quad (3.20)$$

Rein ohm'sche Proben ($\delta = \pi/2$) ergeben in dieser Darstellung einen Kreis; Rein kapazitive Materialien ($\delta = 0$) beschreiben die Winkelhalbierende des 1. Quadranten.

Im nun interessanteren Fall *nichtlinearen* Verhaltens ergibt sich in dieser Darstellung eine deformierte Ellipse. Nichtverschwindende gerade Suszeptibilitätsordnungen verbiegen die Ellipse und verhindern damit die ansonsten vorhandene Punktsymmetrie. Sättigungseffekte flachen die Ellipse an den Enden ab, was für ferrolektrische Proben zu der charakteristischen Form der Hystereseschleife führt (siehe Abbildung 2.10 auf Seite 23). Die Achsenabschnitte erhalten dann die Bedeutung der remanenten Polarisation bzw. der Koerzitivfeldstärke.

⁽³⁾Das im verlustfreien Fall ($\delta = 0$) zu erwartende lineare Verhalten ist als Grenzfall einer Ellipse zu betrachten.

Real gemessene $P(E)$ -Kurven zeigen sich häufig als „Mischung“ der beiden eben beschriebenen Formen: Deformation und fehlende Punktsymmetrie ähneln zwar einer ferroelektrischen Hysteresis, jedoch sind die Schleifenenden gerundet, statt spitz zuzulaufen. Diese Rundung ist unter der Annahme einer perfekten Isolierung der Probe physikalisch nicht sinnvoll, da mit einem Ansteigen des Feldes keine Abnahme der Polarisation verbunden sein kann. Die maximale Polarisation müsste also mit dem Maximum des angelegten Feldes zusammenfallen.

Das beobachtete reale Verhalten lässt sich jedoch mit zusätzlichen Verlustbeiträgen erklären, welche an die Dynamik des Systems gekoppelt sind. Diese Beiträge können entweder durch einen zusätzlichen Leitfähigkeitsprozess begründet sein oder von einer relaxatorischen Domänedynamik herrühren. Der Beitrag eines zusätzlichen Leitfähigkeitsprozesses zur eigentlichen Hysteresekurve kann in der Auswertung der Hystereseschleifen unterdrückt werden, indem man eine waagerechte Ellipse so abzieht, dass die Extremwerte von P und E zusammenfallen. Stattdessen können Phaseneffekte, die von der Relaxationsdynamik der Domänen verursacht sind, eliminiert werden, indem P gegen E verschoben wird, bis die beiden Maxima zusammenfallen. Liegen sowohl relaxatorische als auch durch Leitfähigkeit bedingte Verluste in einem nichtlinearen Polarisationsignal *gleichzeitig* vor, so ist eine Separation nicht ohne weiteres möglich.

3.3 Temperaturabhängige Polarisation: Pyrostrom

Die spontane Polarisation ferroelektrisch geordneter Materialien kann bei konstanter Temperatur nicht direkt beobachtet werden, da die Oberflächenladungen normalerweise sofort durch freie Ladungen aus der Umgebung neutralisiert werden. Allerdings weist diese Polarisation eine Temperaturabhängigkeit auf, so dass zumindest beim Abkühlen oder Erwärmen die Polarisationsänderung vorübergehend in Erscheinung tritt.

Pyroelektrische Messungen können in unterschiedlichen Modi durchgeführt werden. Ihnen gemein ist, dass bei abschnittsweise konstantem Feld E die Temperaturabhängigkeit der makroskopischen Polarisation $P(T)$ gemessen wird (nach Hemberger [1997]).

- Im Sonderfall $E = 0$ handelt es sich dabei um die spontane pyroelektrische Polarisation P_{Pyro} , welche in ferroelektrischen Systemen auch direkt als Ordnungsparameter des Phasenübergangs fungieren kann. Eine in diesem Zusammenhang üblicherweise betrachtete Größe ist der *pyroelektrische Koeffizient* $\lambda = \partial P_{\text{Pyro}}(T)/\partial T$.
- Bei eingeschaltetem äußerem Feld $E \neq 0$ wird – unabhängig von den pyroelektrischen Eigenschaften des Probenmaterials – ein zusätzlicher Polarisationsbeitrag durch das Feld induziert. Dieser ist i.a. abhängig von der „Vorgeschichte“ der Probe, da es z.B. möglich sein kann, diesen Polarisationsbeitrag „einzufrieren“. Als wohldefinierte Vorgeschichte sind dabei folgende Optionen möglich:
 - a) Die Probe wird bei angelegtem äußerem Feld $E \neq 0$ abgekühlt (*FC* – „*field cooled*“). Den hierbei auf das Feld E zurückzuführenden Polarisationsbeitrag nennt man *FC-Polarisation* P_{FC} .
 - b) Die Probe wird im Nullfeld $E = 0$ abgekühlt (*ZFC* – „*zero field cooled*“) und anschließend bei angelegtem Feld $E \neq 0$ aufgewärmt. Der beim Aufwärmen detektierte temperaturabhängige Polarisationsbeitrag wird als *ZFC-Polarisation* P_{ZFC} bezeichnet.

Beginnend bei Temperaturen deutlich oberhalb des Phasenübergangs, wurden die Proben im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst bei angelegtem äußerem Feld $E \neq 0$ abgekühlt, um die Polarisation der Probe zu „orientieren“. Das äußere Feld prägt dabei der Polydomänenstruktur

eine Vorzugsrichtung auf, damit die gemittelte spontane Domänenpolarisation detektierbar wird. Die eigentliche Messung der Polarisation P_{Pyro} erfolgt dann nach einer gewissen Wartezeit beim anschließenden Aufwärmprozess im Nullfeld $E = 0$.

Zur Registrierung der Polarisation kann dabei entweder eine wie im vorigen Abschnitt vorgestellte modifizierte Sawyer-Tower-Schaltung verwendet werden, oder es wird der Polarisations- oder auch *Pyrostrom* I_{Pyro} gemessen, wie es beispielsweise in Levstik *et al.* [1991] vorgeschlagen wird und auch für die vorliegende Arbeit zur Anwendung kam.

Pyrostrom ist ein Zugang zur Temperaturabhängigkeit der Polarisation, weil Ladungen, die bei einer Änderung der Polarisation auf die (oder von der) Probenoberfläche fließen, als Strom gemessen werden können. Aus dem Pyrostrom lässt sich bei bekannter Heizrate $\partial T/\partial t$ über die Beziehung $\lambda = \partial P_{\text{Pyro}}/\partial T = I_{\text{Pyro}} \cdot (\partial T/\partial t)^{-1}$ der pyroelektrische Koeffizient bestimmen und daraus wiederum mittels Integration die pyroelektrische Polarisation. Um möglichst große, rauscharme Signale zu erhalten, sind dabei entsprechend hohe, jedoch auch exakt definierte (d.h. konstante) Heizraten erforderlich, typischerweise im Bereich von $1 \sim 3 \text{ K/min}$. Dies erfordert dementsprechend auch eine gute Temperaturankopplung, worauf im Abschnitt 3.4 noch näher eingegangen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen als Strommessgeräte die Elektrometer EM 614 oder EM 617 der Firma KEITHLEY zum Einsatz.

3.4 Kühlsysteme

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen im Temperaturbereich von 1.4 K bis Raumtemperatur wurden verschiedene Kühlsysteme verwendet: Ein Kühlsystem mit geschlossenem Helium-Kreislauf (sogenannter „Kaltkopf“), mit dem unter sehr geringem Aufwand automatisch von Raumtemperatur bis etwa 15 K gekühlt werden kann, und verschiedene Helium-Badkryostaten mit und ohne Magnetfeldeinheit, mit denen auch tiefere Temperaturen bis hinunter zu etwa 1.4 K erreicht werden können.

3.4.1 Kaltkopf

Die Funktionsweise des Kaltkopfsystems basiert auf dem Joule-Thomson-Effekt. Vorkomprimiertes hochreines ^4He -Gas (Reinheit 99.999%) wird hier endotherm expandiert, ähnlich wie das Kühlmittel bei einem haushaltsüblichen Kompressorkühlschrank. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.10 dargestellt: Der Kompressor (1) komprimiert das gasförmige Helium, das sich dadurch erhitzt und anschließend im Wärmetauscher (2) Wärme abgibt. An der Drossel (3) expandiert das Helium und kühlt dadurch ab, nimmt anschließend im Wärmetauscher (4) (im Probenraum) wieder Wärme auf und wird erneut vom Kompressor (1) verdichtet, wodurch sich der Kreis schließt.

Der Kompressor des hier verwendeten Kaltkopfsystems CRYODYNE MODEL 22C der Firma CTI-CRYOGENICS erreicht einen Druck von ca. 17 bar. Während des Betriebes arbeitet dieser Kompressor dabei stets mit maximaler Leistung. Die *effektive* Kühlleistung, und somit auch die Temperatur, werden einzig durch die gegensteuernde Heizleistung einer Spule reguliert, die sich im Probenraum unterhalb des Kupfer-Kühlteilers befindet. Zwischen dem Probenraum und dem äußeren, auf Raumtemperatur befindlichen Kaltkopfgehäuse wird ein Isolationsvakuum aufgebaut ($p \approx 10^{-4} \text{ mbar}$), in dem sich ein Strahlungsschild aus Kupfer und einer speziellen Isolationsfolie befindet.

Ohne Last können bei einer maximalen Kühlrate von bis zu 9 K/min Temperaturen auch unterhalb von 15 K erreicht werden; Im realen Experiment sind die Kühlraten jedoch deutlich

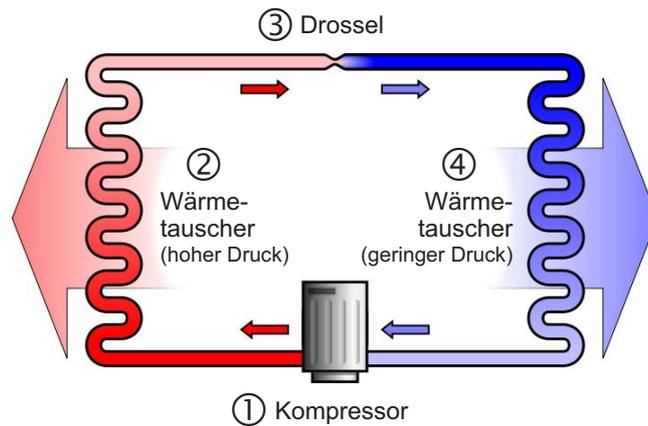


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer Kompressionskältemaschine bzw. Kompressionswärmepumpe (nach Karonen [2007].)

geringer und das erreichbare Temperaturminimum etwa auf 15 K begrenzt.

Bei niederfrequenten Messungen unterhalb des Megahertz-Bereichs wird die Probe zur thermischen Ankopplung an den Kühlteller mit etwas APIEZON-N-Fett auf einem Glimmerplättchen befestigt, das wiederum mit Kupferfett an die Kupferplatte am Wärmetauscher (4) geklebt wird. Das Glimmerplättchen zeichnet sich durch elektrische Isolation bei hoher Wärmeleitfähigkeit aus; Die Wärmeleitfette vermitteln einen guten thermischen Kontakt. Die beschriebene Kombination aus Fetten und Glimmer stellt einen guten Kompromiss aus den beiden tendenziell gegeneinander arbeitenden Größen *elektrische Isolation* und *thermische Ankopplung* dar. Unter Verwendung eines weiteren Glimmerplättchens wird die Probe schließlich mit Aluminium-Klebeband leicht an den Kupferteller angedrückt und fixiert, so dass auch die Oberseite der Probe noch etwas thermisch angekoppelt wird.

Der Temperatursensor zur Temperaturregelung ist direkt an dem Kupferteller am Wärmetauscher (4) befestigt. Die Probentemperatur wird mit einem zweiten Temperatursensor gemessen, der möglichst nahe an der Probe platziert wird und ebenfalls mit Wärmeleitfett thermisch an den Kupferteller angekoppelt wird.

Um mit dem Kaltkopf Temperaturen von 15 K an der Probe erreichen zu können – gegenüber der nur wenige Zentimeter von der Probe entfernt herrschenden Raumtemperatur außerhalb des Kaltkopfes – muss auch der Wärmeeintrag aller zugeführten elektrischen Leitungen minimiert werden. Nun müssen natürlich die Messleitungen in erster Linie den Ansprüchen eines möglichst perfekten elektrischen Leitwertes gerecht werden. Wie bereits erwähnt, geht dies jedoch stets mit einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit einher. Innerhalb des Kaltkopfgehäuses werden daher relativ dünne Koaxialkabel zum Transport des Signals verwendet; Unmittelbar zur Probe führen nur noch dünne lackisolierte Kupferlitzen, die vor Erreichen der Probe thermisch an den Probenträger angekoppelt werden, z.B. durch Fixieren eines Abschnitts auf dem Probenträger mit Aluminium-Klebeband. Das selbe gilt auch für die Zuleitungen der Temperatursensoren.

Bei hochfrequenten Messungen oberhalb des Megahertz-Bereichs muss die Temperaturankopplung anders realisiert werden, da hier in der Reflexionstechnik gemessen wird (siehe Abschnitt 3.1.3). Anstatt wie eben beschrieben unmittelbar an den Kühlteller angekoppelt, kann die Probe hier lediglich – wie in Abbildung 3.5 auf Seite 37 gezeigt – unter leichtem Anpressdruck in den Probenhalter eingespannt werden. Jedoch wird hier das Vakuum in der unmittelbaren Umgebung des Probenhalters durch eine leichte He-Atmosphäre durchbrochen, wodurch die Ankopplung deutlich verbessert wird. Inneres (Helium-durchbrochenes) und äußeres Vakuum sind

entsprechend voneinander getrennt.

Temperaturmessung und -steuerung erfolgten hier durch einen der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Temperaturcontroller der Firma LAKESHORE mittels PID-Regelung. Hierbei kamen die Modelle DRC 91C, 330 und 331 zum Einsatz. Für Messungen der dielektrischen Spektroskopie werden Kühl- bzw. Heizraten von etwa $0.1 \sim 0.4 \text{ K/min}$ verwendet, bei Pyrostrom-Messungen wird mit Heizraten im Bereich mehrerer Kelvin pro Minute gearbeitet.

3.4.2 Helium-Badkryostaten

Die verwendeten Helium-Badkryostaten, auch ^4He -Durchflusskryostaten genannt, sind Toploading-Systeme, bei denen der Probenraum durch ein Vakuum gegen das Heliumbad isoliert ist. Die wesentliche Kühlleistung wird über den Fluss des kalten (gerade siedenden) Heliumgases durch den Probenraum bestimmt. Der Heliumstrom wird dabei über die Kombination aus Pumpleistung und Öffnung des Nadelventils am Einlass zum Probenraum beeinflusst. Der Druck im Probenraum beträgt typischerweise $200 \sim 1000 \text{ mbar}$. Die Öffnung des Nadelventils wird auf den jeweiligen Temperaturbereich grob abgestimmt. Die exakte Temperatursteuerung erfolgt nun durch Erhitzen des Heliumgases (mit einer Heizspirale über einen mikroporösen Kupfer-Sinterkörper) vor seinem Eintritt in den Probenraum, wo das Gas kontinuierlich an einem Temperatursensor vorbeiströmt, so dass eine Regelung durch Variation der Heizleistung erfolgen kann. Unterhalb des Siedepunktes von Helium (bei Normaldruck: $T_S \approx 4.2 \text{ K}$) kondensiert das Gas im Probenraum, und die Temperatur wird über die Stärke des Abpumpdruckes geregelt. Bei den verwendeten Kryostaten kann hierdurch die Temperatur auf bis zu 1.4 K gesenkt werden.

Die thermische Ankopplung stellt sich bei den verwendeten Helium-Badkryostaten weniger problematisch dar als bei den Kaltkopfsystemen. Zunächst bewirkt die relativ große Länge der Probenstäbe (ca. $0.5 \sim 1 \text{ m}$), deren obere Enden sich jeweils auf Raumtemperatur befinden, ohnehin einen relativ kleinen Temperaturgradienten. Nun nimmt die Wärmestrahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der vierten Potenz der Temperatur ab. Da der relevante Teil des Probenraumes mit 4.2 K kaltem flüssigem Helium und einem Isoliervakuum umgeben ist, muss die Wand des Probenraumes nur eine relativ geringe externe Wärmelast aufnehmen und kann durch den Heliumstrom gut thermalisiert werden. Die Strahlungseinflüsse von der Seite dürften dementsprechend nur einen sehr geringen Beitrag liefern. Um Strahlungseinflüsse von oben zu reduzieren, sind Kupferbleche am Probenstab angebracht. Die eben beschriebenen Effekte bewirken insgesamt bei konstant gehaltener Temperatur bereits einen geringen Temperaturgradienten in der Nähe der Probe. Hauptvorteil bei der Temperaturankopplung der Durchflusskryostaten ist jedoch, dass sich der Probenträger in einer Heliumatmosphäre befindet und zusätzlich direkt vom temperierten Heliumgas umspült wird. Sämtliche Prozesse können von der somit erzwungenen Konvektion leicht dominiert werden, so dass der Probenträger mit Sensor und die Probe homogen thermalisiert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Kryostatensysteme verwendet: Manuell zu regelnde Kryostaten der CRYOVAC GMBH & CO. KG (Modell KONTI IT) und teilweise elektronisch gesteuerte Kryostaten der Firma OXFORD INSTRUMENTS, die zusätzlich mit supraleitenden Magnetfeldspulen ausgestattet sind.

Der CRYOVAC-Kryostat besteht aus zwei ineinander gestellten Dewar-Gefäßen. Das innere Gefäß besteht aus dem Probenrohr und einem umliegenden Hohlzylinder, der mit flüssigem ^4He gefüllt wird und durch ein Isoliervakuum von dem Probenrohr getrennt ist. Heliumtank und Probenraum sind auf der Unterseite über ein Kapillar-Rohr mit Nadelventil miteinander verbunden. Dieses zentrale Dewarsystem befindet sich nun wiederum in einem äußeren Dewar-Gefäß, das aus einem von einem weiteren Isoliervakuum umgebenen Stickstofftank besteht. Der flüssige Stickstoff dient bei reduziertem Isolationsvakuum zunächst zur Vorkühlung des Probenraumes

bis etwa $80 \sim 110$ K und wird anschließend bei verbessertem Isoliervakuum als Wärmeschild verwendet.

Die Messung der Temperatur und deren Steuerung durch PID-Regelung erfolgten durch einen der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Temperaturcontroller der Firma LAKESHORE. Hierbei kamen die Modelle DRC 91C, 330 und 331 zum Einsatz.

Der OXFORD-Kryostat ist zunächst prinzipiell gleich aufgebaut wie der innere Teil des CRYOVAC-Kryostaten, besitzt also im Gegensatz zum CRYOVAC-Kryostaten keinen Stickstofftank. Entsprechend wichtig stellt sich neben guter Strahlungs-Abschirmung die Güte der Isoliervakua dar.

Bei dem Kryostat handelt es sich um ein kommerzielles Komplettsystem, bei dem auch die zugehörige Elektronik wie z.B. Temperatursteuerung und Heliumtank-Füllstandsanzeige von OXFORD integriert wurde. Dies hat u.a. den Vorteil, dass das mit einem Elektromotor versehene Nadelventil gemeinsam mit der Heizung gesteuert werden kann, was hier von dem integrierten Gerät ITC 503 („Intelligent Temperature Controller“) durch PID-Regelung übernommen wird. So ist das kontrollierte Kühlen bzw. Heizen im gesamten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 1.4 K mit Raten von bis etwa 5 K/min automatisiert möglich, und darüberhinaus kann eine in jedem Temperaturbereich gute thermische Ankopplung relativ *heliumsparend* erfolgen.

Im unteren Teil des Heliumtanks des Kryostaten ist nun eine *supraleitende Spule* installiert, mit der Magnetfelder von bis zu 14 T erreicht werden können. Das ja nur für Änderungen des Magnetfeldes benötigte Netzteil kann dabei im Fall *statischer* angelegter Felder durch einen supraleitenden Schalter von den Magnetspulen getrennt werden. Dieser Schalter besteht aus einem supraleitenden Draht, der von einem sogenannten „switch heater“ beheizt werden kann. Ist diese Heizung ausgeschaltet, so ist der Draht supraleitend. Wird die Heizung eingeschaltet, so gerät der Draht in den normalleitenden Zustand, in dem er dann quasi sperrt. Mit Hilfe dieses switch-heater-Schalters ist es möglich, den Spulenstrom bei abgekoppeltem Netzteil ausschließlich durch die supraleitende Spule fließen zu lassen, so dass unnötige Wärmeeinträge durch die normalleitenden Zuleitungen des Netzteils vermieden werden können.

4 Spinelle

Die für die vorliegende Arbeit untersuchten Materialien gehören zur Gruppe der *normalen kubischen Spinelle* mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). Der Begriff der Spinelle wurde im 16. Jahrhundert zur Bezeichnung unterschiedlich roter Edelsteine verwendet, wobei er sich vermutlich vom lateinischen „spina“ (Dorn) ableitet, was von deren spitzer oktaedrischer Form herrühren mag [Sickafus und Hughes 1999]. Ab dem 18. Jahrhundert wurde speziell die Verbindung $MgAl_2O_4$ mit „Spinell“ bezeichnet; ein Oxid, das u.a. in Pegmatiten und Vulkaniten entsteht. Heute nennt man allgemein eine ganze Gruppe von Verbindungen danach, die $MgAl_2O_4$ ähnlich sind und sich als AB_2X_4 schreiben lassen. Spinelle unterschiedlicher Zusammensetzung haben auch einen wichtigen Anteil am ca. 3000 km dicken Erdmantel.

Bemerkenswerte Eigenschaften von Spinellen sind schon sehr lange bekannt: Ersetzt man beispielsweise in $MgAl_2O_4$ die Mg- und Al-Ionen teilweise durch farbgebende Metalle wie Eisen oder Chrom, so erhält man unterschiedliche, ausgesprochen leuchtende Farben, was bereits im 19. Jahrhundert bekannt war und noch heute bei der Farbenherstellung eine wichtige Rolle spielt.

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits ein Bild des vermutlich prominentesten Spinells gezeigt: Der 140karätige „Black Prince’s Ruby“, der in die Frontseite der britische Krone eingearbeitet ist, ist ein Fe-dotierter Spinell $MgAl_2O_4$. Aufgrund seiner rubinähnlichen roten Färbung wurde er lange Zeit fälschlicherweise für einen Rubin gehalten [Sickafus und Hughes 1999].

Die Spinelle mit der aktuell größten Bedeutung für technische Anwendungen sind die Ferrite, wozu auch Magnetit gehört (Fe_3O_4 , auch „Magnetit“ genannt). Ferrite sind vor allem wegen ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit technisch interessant, da sie auch im Hochfrequenzbereich eingesetzt werden können [Bergmann und Schäfer 1992].

Spinelle haben die chemische Formel AB_2X_4 . Dabei sind A und B in der Regel zwei- bzw. dreiwertige Metalle, und X steht meist für die Chalkogene O, S, Se oder Te. Die Verbindungen mit $X = O$ werden Oxyspinelle und die Verbindungen mit $X = S$ Thiospinelle genannt. Oxyspinelle sind in der Regel antiferromagnetisch oder ferrimagnetisch ordnende Halbleiter oder Isolatoren, wobei mit $LiTi_2O_4$ auch bereits ein Supraleiter entdeckt wurde. Thiospinelle zeigen ein sehr großes Spektrum physikalischer Phänomene, von Supraleitung über metallische Leitfähigkeit und halbleitendem bis zu isolierendem Verhalten sowie vielfältige magnetische Eigenschaften wie Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und spirale Strukturen [van Stapele 1982], ebenso aber auch (Relaxor-)Ferroelektrizität, CMR und CMC sowie orbitale Glaszustände (siehe Kapitel 5). Das große Interesse an den Chrom-basierten Thiospinellen wurde durch die Wiederentdeckung des CMR-Effektes in $(Fe:Cu)Cr_2S_4$ ausgelöst [Ramirez *et al.* 1997].

4.1 Kristallstruktur

Die Struktur der Spinelle lässt sich anschaulich beschreiben, wenn man von einer kubisch dichtesten Kugelpackung der X -Ionen ausgeht. Diese bilden eine kubisch flächenzentrierte Struktur (*fcc*, „face-centered cubic“). In der primitiven Einheitszelle der *fcc*-Struktur gibt es acht tetraedrisch und vier oktaedrisch koordinierte Lücken. Man unterscheidet nun die *normale* von der *inversen* Spinell-Struktur.⁽¹⁾

⁽¹⁾und der *defekten* Spinell-Struktur, auf die hier jedoch nicht eingegangen wird

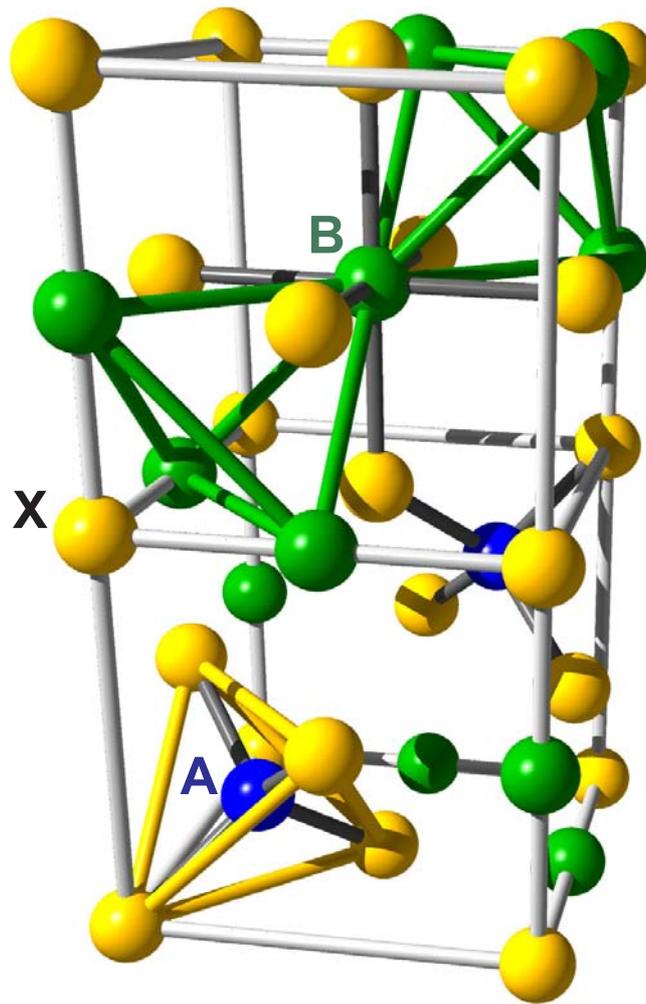


Abbildung 4.1: Normale Spinell-Struktur AB_2X_4 . Zu der abgebildeten Zelle gehören zwei A -, vier B - und acht X -Ionen. Um die Periodizität zu erkennen, hänge man oberen und unteren Würfel einzeln alternierend in alle drei Raumrichtungen aneinander. (Das Bild zeigt $1/4$ einer solchen Einheitszelle.)

Bei der *normalen* Spinell-Struktur ist ein Achtel aller Tetraederlücken mit **A -Ionen** und die Hälfte aller Oktaederlücken mit **B -Ionen** besetzt. Ein solcher Tetraeder ist in Abbildung 4.1 eingezeichnet, ein Oktaeder ist angedeutet. Jedes **X -Ion** ist dann verzerrt tetraedrisch von einem A - und drei B -Ionen umgeben. Interessant ist darüberhinaus, dass die B -Ionen untereinander wiederum durch Ecken verbundene Tetraeder bilden, so dass sich ein **Pyrochlor-Untergitter aus B -Ionen** ergibt. (Zwei dieser Tetraeder sind in Abbildung 4.1 eingezeichnet.) Die A -Ionen bilden zusammen ein Diamant-Untergitter.

Das Pyrochlor-Untergitter ist geometrisch frustriert, da es aus über Ecken verbundenen Tetraedern aufgebaut ist [Anderson 1956]. *Frustration* ist allgemein das Unvermögen eines Systems, trotz starker Wechselwirkungen einen langreichweitig geordneten Grundzustand einzunehmen. Bei *geometrischer Frustration* ist dieses Unvermögen durch die Geometrie der Kristallstruktur bedingt. In Abbildung 4.2 ist dies anhand zweier Beispiele illustriert: Bei Wechselwirkungen, die eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins energetisch begünstigen (z.B. Ising-Spin-System mit antiferromagnetischem Austausch), gibt es in einem Dreiecksgitter oder in Tetraedern keine Spin-Konstellation, die allen Bindungen gerecht wird.

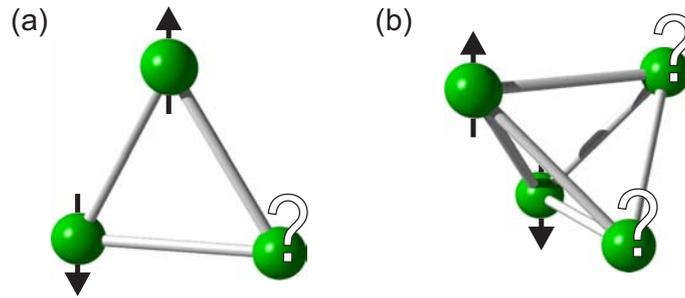


Abbildung 4.2: Geometrische Frustration (a) zweidimensional im Dreiecksgitter und (b) dreidimensional im Tetraeder. Bei Wechselwirkungen J der Nachbarn, die eine antiparallele Anordnung der Spins begünstigen, gelingt es nur, zweien der Spins gerecht zu werden.

Geometrische Frustration führt zu einer Vielzahl verschiedener Grundzustände, die von der Art der Austauschwechselwirkung, der magnetischen Anisotropie und der Spinbeiträge abhängen. Für den B -Platz der Spinelle ist die geometrische Frustration beispielsweise in ZnCr_2O_4 bekannt [Ramirez 2001]. Es gibt aber daneben auch Spekulationen, dass der A -Platz (z.B. Fe^{2+} in FeSc_2S_4) ebenfalls geometrisch frustriert sein könnte [Fritsch *et al.* 2004]. Dies wird in Abschnitt 5.3 genauer diskutiert.

Abschließend sei noch kurz die eingangs erwähnte zweite Strukturgruppe von Spinellen vorgestellt: die *inversen* Spinelle. Hier begibt sich die Hälfte der B -Ionen auf die Tetraederplätze, während die andere Hälfte sowie die A -Ionen auf den Oktaederplätzen sitzen [Bergmann und Schäfer 1992].

4.2 Herstellung und Materialeigenschaften

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Einkristalle wurden von V. Tsurkan und Mitarbeitern am *Institute of Applied Physics* der *Academy of Sciences of Moldova* durch chemischen Transport gezogen. Die Ausgangsmaterialien hierfür waren Polykristalle, die aus den jeweiligen hochreinen Elementen durch konventionelle Festkörperreaktion bei circa 700°C in evakuierten Quarzampullen hergestellt wurden. Um eine gute Homogenität zu erreichen und Reste binären Sulfids zu minimieren, wurde die Synthese mehrmals wiederholt. Abschließend wurden die Proben bei etwa 800°C in Schwefel-Atmosphäre getempert.

Der Wachstumsprozess der Einkristalle fand anschließend bei Temperaturen zwischen 800 und 850°C statt, wobei schließlich perfekte Oktaeder mit glänzenden Oberflächen und Kantenlängen bis 2 mm erzeugt werden konnten. Als Transportmittel für den chemischen Transport wurden dabei Chlor oder Brom eingesetzt (siehe z.B. Tsurkan *et al.* [2006]). Zusammensetzung und Qualität wurden durch Röntgendiffraktometrie geprüft, worauf in Kapitel 5 jeweils näher eingegangen wird.

Abbildung 4.3 zeigt Energieniveaudiagramme der für die vorliegende Arbeit interessanten Ionen der A - und B -Plätze. Die in den Tetraederlücken sitzenden A -Ionen sehen ein tetraedrisches Ligandenfeld, was zu einem gegenüber dem e -Niveau erhöhten t_2 -Niveau führt (siehe dazu auch Abbildung 2.13 auf Seite 31). Bei den B -Ionen erhöht sich das e_g -Niveau gegenüber dem t_{2g} -Niveau, da sie in ihren Oktaederlücken ein oktaedrisches Ligandenfeld spüren (zur Ligandenfeldtheorie siehe Abschnitt 2.5).

Zunächst seien die Systeme FeCr_2S_4 und FeSc_2S_4 betrachtet. Die Fe^{2+} -Ionen haben drei Elektronen im e -Dublett, wodurch der A -Platz Jahn-Teller-aktiv ist. Zusammen mit den Elektronen des halb gefüllten t_2 -Tripletts ergibt sich ein Spin von $S = 2$. Die orbitalen und magnetischen

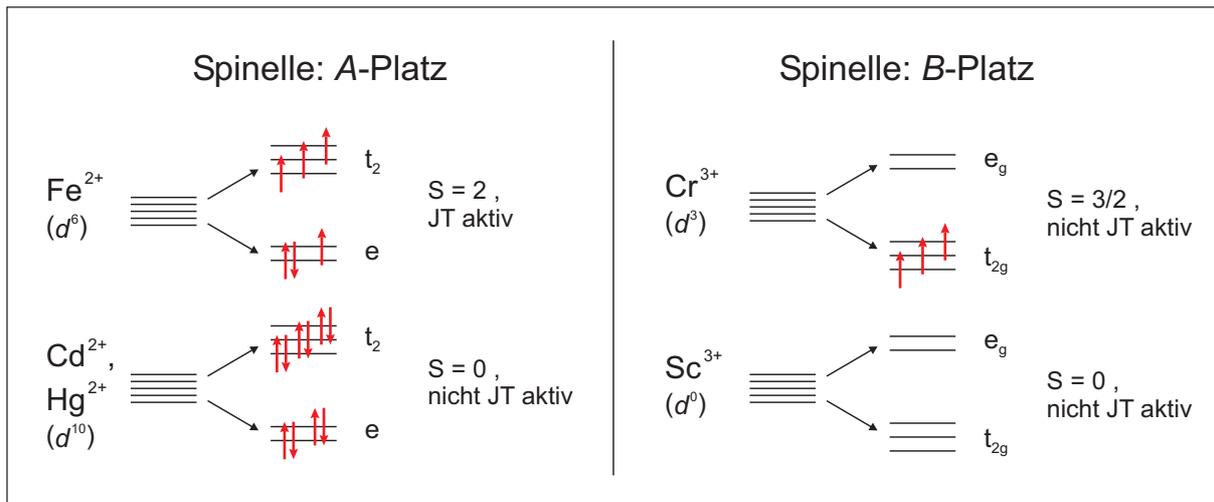


Abbildung 4.3: Energieniveaudiagramme der in der vorliegenden Arbeit vorkommenden Ionen der A- und B-Plätze entsprechend den sie umgebenden Ligandenfeldern in der normalen Spinell-Struktur. Jeweils rechts daneben: resultierender Spin S und Jahn-Teller-Aktivität (siehe dazu Abschnitt 2.5).

Wechselwirkungen sind hier sehr komplex: Die Jahn-Teller-aktiven orbitalen Freiheitsgrade tendieren zu unpolaren Gitterverzerrungen und zu langreichweitiger orbitaler Ordnung. Die orbitalen Momente sind jedoch frustriert und der Grundzustand erweist sich als orbitales Glas (siehe Abschnitt 5.3).

Die Cd^{2+} - und Hg^{2+} -Ionen in den Systemen CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 haben dagegen gefüllte d^{10} -Schalen (siehe Abschnitt 5.1 und 5.2). Daher besitzen die strukturellen A-Plätze keine magnetischen oder orbitalen Freiheitsgrade. Die Cr^{3+} -Ionen haben eine halb gefüllte t_{2g} -Schale und sind deshalb ebenfalls orbital inaktiv, haben jedoch einen Spin von $S = J = 3/2$. In CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 sind die orbitalen und magnetischen Wechselwirkungen somit weniger komplex als beispielsweise in FeCr_2S_4 . Wie soeben erwähnt, können Jahn-Teller-aktive orbitale Freiheitsgrade unpolare Gitterverzerrungen begünstigen, so dass dann häufig das Gitter in eine Jahn-Teller-verzerrte, orbital geordnete Struktur niedrigerer Symmetrie relaxiert. Diese Verzerrungen sind jedoch erwartungsgemäß unpolar aufgrund der Symmetrie der elektronischen Ladungsverteilung des Orbitals, an das sich die umliegenden Liganden anpassen [Hill 2000]. Im Gegensatz dazu begünstigt im Fall von CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 die Abwesenheit orbitaler Freiheitsgrade in dem hochsymmetrischen kubischen Gitter die Voraussetzungen für polare Ordnung: Wie in Abschnitt 2.3.1 gesehen, spielt dies bei kanonischen Ferroelektrika wie BaTiO_3 (Elektronenkonfiguration d^0) eine entscheidende Rolle für deren ferroelektrische Ordnung, bei der die Struktur in *polare* off-center-Verzerrungen relaxieren kann. In CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 destabilisieren nun die relativ großen Ionenradii der A-Plätze die kubische Struktur sogar noch mehr, und entsprechend wird in der Literatur auch bei einigen Spinellsystemen von einer Tendenz zu ionischer off-center-Verzerrung berichtet [Hemberger *et al.* 2006b, Grimes 1972].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 CdCr₂S₄: Multiferroikum mit CMC-Effekt

CdCr₂S₄ ist ein bereits lange bekannter Spinell. Die magnetischen Eigenschaften zum Beispiel wurden 1965 von Baltzer *et al.* untersucht [Baltzer *et al.* 1965]. Einige ungewöhnliche Ergebnisse früherer experimenteller Untersuchungen fanden bislang jedoch nur wenig Beachtung: CdCr₂S₄ zeigt anomale, negative thermische Ausdehnung bei niedrigen Temperaturen [Martin *et al.* 1969, Göbel 1976] und gleichzeitig eine unerwartete Verbreiterung der Diffraktionslinien [Göbel 1976], was einem Aufweichen der Spinellstruktur entspricht. Desweiteren wird eine starke Blauverschiebung der Absorptionskante beim Übergang in die ferromagnetische Phase beobachtet [Harbeke und Pinch 1966], anomal große Phononen-Verschiebungen und Dämpfungseffekte nahe der magnetischen Übergangstemperatur T_C [Wakamura und Arai 1988] sowie große Magnetwiderstandseffekte [Lehmann und Robbins 1966].

5.1.1 Strukturanalyse

CdCr₂S₄ ist bei Raumtemperatur ein normaler kubischer Thiospinell (siehe Kapitel 4), die Ladung der einzelnen Ionen kann durch die Formel $\text{Cd}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ beschrieben werden. Die Cd^{2+} -Ionen haben in der Elektronenkonfiguration eine gefüllte d^{10} -Schale, was in Abbildung 4.3 (Seite 54) dargestellt ist. Daher haben die strukturellen *A*-Plätze keine magnetischen oder orbitalen Freiheitsgrade. Die Cr^{3+} -Ionen haben eine halb gefüllte t_{2g} -Schale und sind deshalb ebenfalls orbital inaktiv, haben jedoch einen Spin von $S = J = 3/2$. Die Abwesenheit orbitaler Freiheitsgrade in diesem hochsymmetrischen Gitter begünstigt die Voraussetzungen für polare Ordnung (siehe Abschnitt 4.2). Der relativ große Ionenradius des Cadmiums auf den *A*-Plätzen destabilisiert die kubische Struktur leicht, was – wie auch bei vielen anderen Spinellen – eine Tendenz zu ionischer off-center-Verzerrung begünstigt [Grimes 1972].

Abbildung 5.1 zeigt Röntgendiffraktometrie-Messungen an CdCr₂S₄-Kristallen bei Raumtemperatur, durchgeführt von V. Tsurkan. Die gemessenen Spektren wurden mit der Standard-Rietveld-Methode analysiert, wobei dafür die normale kubische Spinellstruktur zugrunde gelegt wurde. Sowohl beim Polykristall (a) als auch beim Einkristall (b) stimmen die Peak-Positionen von Messung und Rietveld-Berechnung perfekt überein. Die etwas größere Abweichung der Intensität des höchsten Peaks beim Einkristall bei $2\theta \approx 30^\circ$ kann darauf zurückgeführt werden, dass der Einkristall für eine genauere Messung zu kleine Dimensionen aufwies. Zusammenfassend zeigt der Vergleich der Messung mit der Berechnung, dass CdCr₂S₄ in perfekter normaler kubischer Spinellstruktur vorliegt, ohne Hinweis auf Verunreinigung. Die Gitterkonstanten betragen für den Polykristall $a_{\text{pc}} = 10.251 \text{ \AA}$ und für den Einkristall $a_{\text{sc}} = 10.249 \text{ \AA}$. Die Gitterparameter x der Schwefel-Positionen ergeben sich zu $x_{\text{pc}} = 0.2629$ bzw. $x_{\text{sc}} = 0.2651$ [Tsurkan 2006]. Sie sind damit gegenüber dem idealen Wert von 0.25 signifikant erhöht, was auf eine trigonale Verzerrung der die *B*-Ionen umgebenden Oktaeder hinweist, wohingegen die Tetraeder um die *A*-Plätze unverzerrt sind.

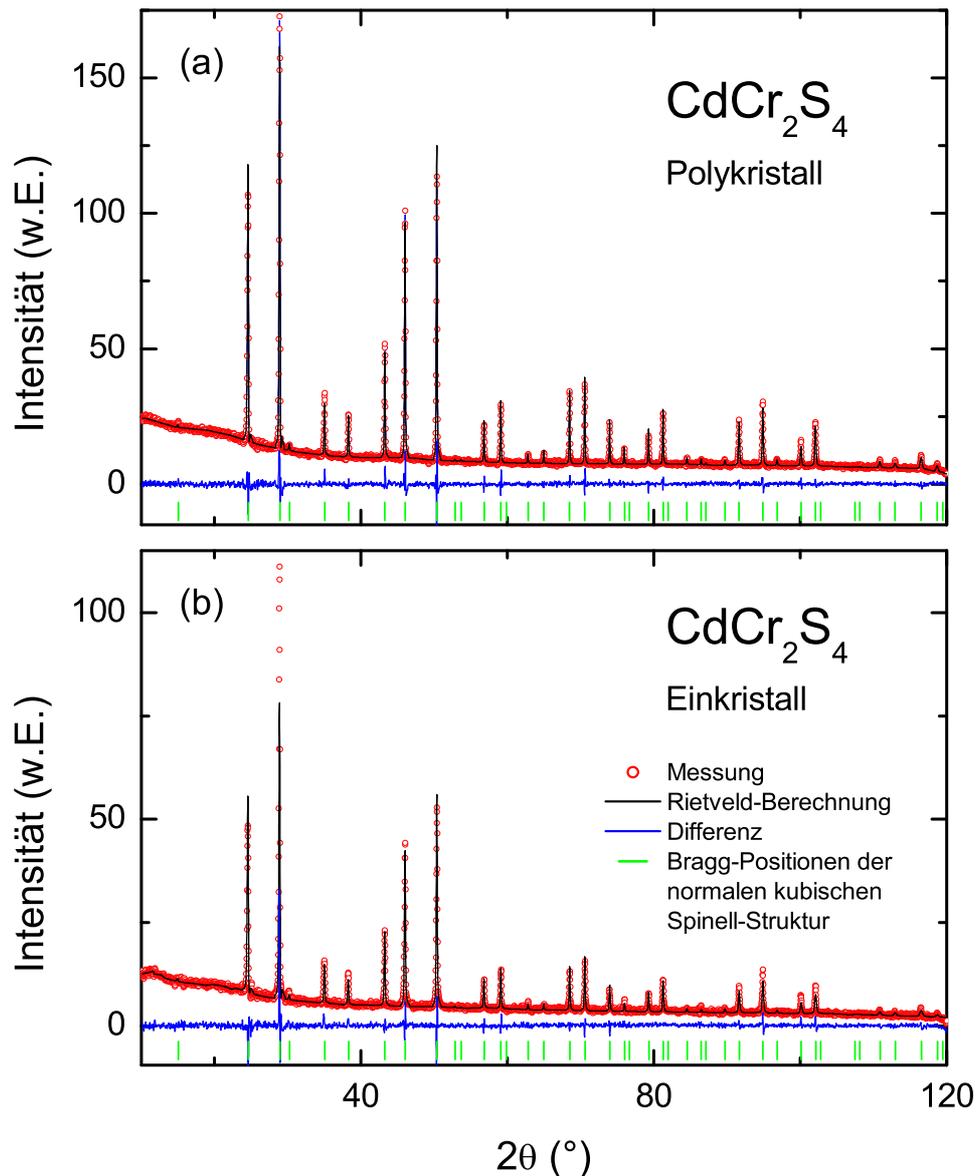


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur an polykristallinem (a) und gemörstertem einkristallinem (b) CdCr_2S_4 . Gezeigt sind das gemessene Spektrum, das berechnete Rietveld-Profil der perfekten normalen kubischen Spinell-Struktur und die Abweichung der Messung davon. Zur Verdeutlichung sind zudem mit senkrechten Strichen die Positionen der erwarteten Bragg-Reflexe eingetragen. [Tsurkan 2006]

5.1.2 Magnetische Eigenschaften und elektrische Polarisation

Der Magnetismus in CdCr_2S_4 wurde bereits 1965 von Baltzer *et al.* untersucht [Baltzer *et al.* 1965]. Er wird von den Cr^{3+} -Ionen bestimmt, deren Spins ($S = 3/2$) ferromagnetisch koppeln. Sie befinden sich auf dem von den B -Plätzen gebildeten Pyrochlor-Untergitter (siehe dazu Abschnitt 4.1). Der Abstand zwischen benachbarten Cr-Ionen ist dabei zu groß für einen direkten Austausch, stattdessen tritt 90° -Superaustausch über die S-Ionen auf. Die Übergangstemperatur in die ferromagnetische Phase wurde in unserer Arbeitsgruppe gemessen und liegt bei $T_C = 84$ K.

In Abbildung 5.2 sind verschiedene magnetische und dielektrische Eigenschaften von CdCr_2S_4

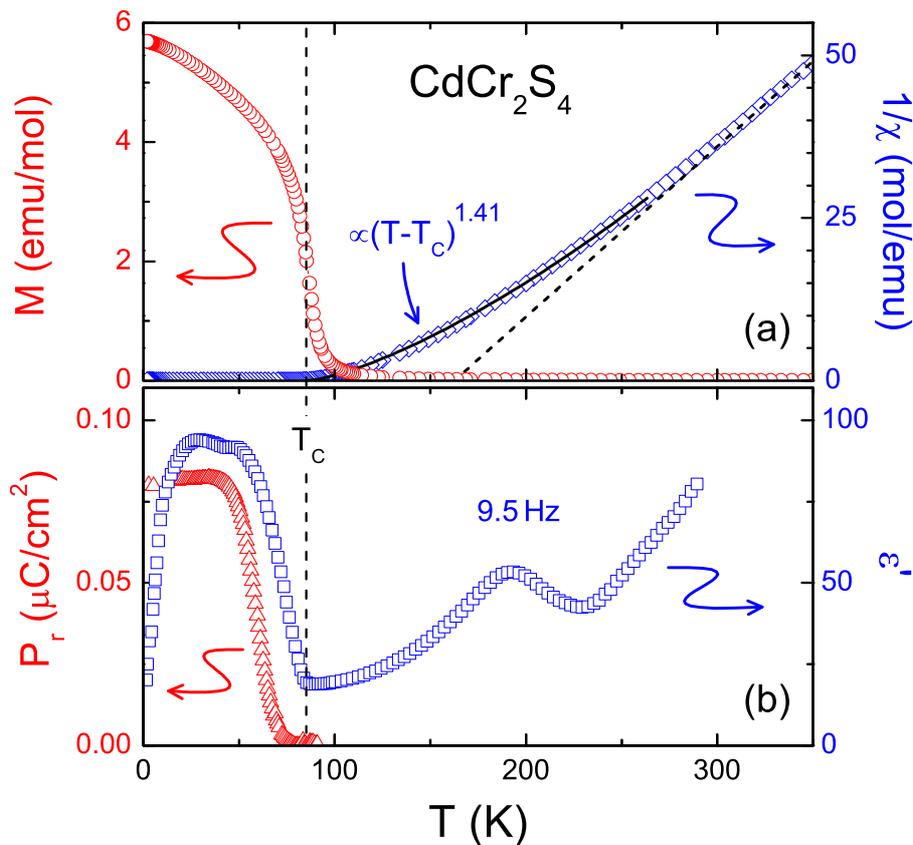


Abbildung 5.2: Vergleich dielektrischer und magnetischer Eigenschaften in CdCr_2S_4 [Hemberger *et al.* 2005].

(a) Inverse magnetische Suszeptibilität (rechte Skala) und Magnetisierung (linke Skala) gegen die Temperatur, gemessen bei $H = 1 \text{ kOe}$ ($\hat{=} 0.1 \text{ T}$).

(b) Dielektrizitätskonstante bei 9.5 Hz (rechte Skala) und remanente Polarisierung (linke Skala) gegen die Temperatur. Die Polarisierung wurde berechnet durch Integrieren des Pyrostroms beim Heizen nach einer Polung in einem elektrischen Feld von 50 kV/m .

dargestellt. Das obere Diagramm (Abbildung 5.2a, **rechte Skala**) zeigt die inverse magnetische Suszeptibilität, aufgetragen gegen die Temperatur. Bei höheren Temperaturen verläuft die Kurve linear (gefittet mit der gestrichelten Linie), entsprechend einem Curie-Weiss-Gesetz $\chi^{-1} \sim (T - T_{\text{CW}})$ mit einer paramagnetischen Curietemperatur von $T_{\text{CW}} \approx 155 \text{ K}$. An dieser Stelle sei auf die große Diskrepanz zwischen T_{CW} und der Curietemperatur $T_{\text{C}} = 84 \text{ K}$ hingewiesen; ein Vergleich, der an geometrisch frustrierte Systeme erinnert, bei denen dieser Temperaturunterschied oft in ähnlichen Größenordnungen liegt, wobei jedoch die *relative* Diskrepanz dort zumeist größer ist. In diesem Zusammenhang wird häufig der (ferro-)magnetische Frustrationsparameter $f := T_{\text{CW}}/T_{\text{C}}$ definiert, der als Maß für die Stärke der geometrischen Frustration eines Systems dienen kann. In diesem Fall ist der Parameter mit $f \approx 1.8$ jedoch deutlich kleiner als die häufig gesetzte untere Grenze von $f = 10$ für starke geometrische Frustration, so dass hier lediglich die *erhöhte Diskrepanz* in den beiden Temperaturen festgehalten sei.

Aus der *Steigung* der gestrichelten Fitkurve in Abbildung 5.2a ergibt sich ein effektives paramagnetisches Moment von $p_{\text{eff}} = 3.88 \mu_{\text{B}}$ pro Cr^{3+} -Ion, was sehr nahe am theoretisch erwarteten Wert von $g \cdot \sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_{\text{B}}$ liegt (bei einem Landé-Faktor von $g = 2$). Durch das Einsetzen von Fluktuationen beobachtet man in Folge von Clusterbildung jedoch bereits deutlich ober-

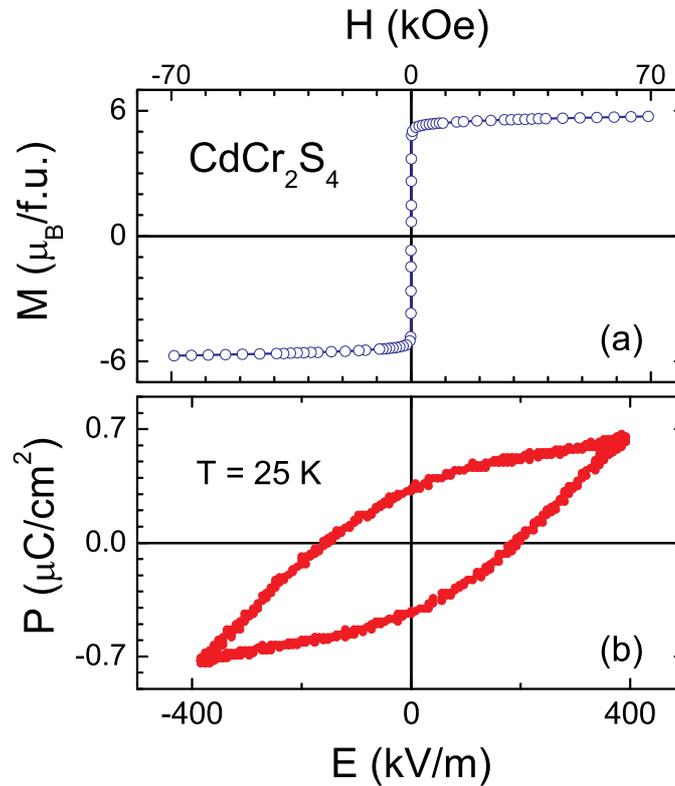


Abbildung 5.3: Magnetische (a) und dielektrische (b) Hystereseschleifen, gemessen bei $T = 25$ K. Die magnetischen Daten für $H > 0$ wurden dabei gespiegelt und um Entmagnetisierungseffekte korrigiert. Die Polarisationsmessung wurde bei $\nu = 1.13$ Hz durchgeführt [Hemberger *et al.* 2006a].

halb der ferromagnetischen Übergangstemperatur starke Abweichungen von linearem Verhalten. In diesem Temperaturbereich kann die inverse Suszeptibilität durch $\chi^{-1} \sim (T - T_C)^\gamma$ beschrieben werden, wobei sich für den Exponent aus dem in der Abbildung als Linie dargestellten Fit $\gamma = 1.41$ ergibt. Dieser Wert für γ liegt nahe bei dem für das 3d-Heisenberg-Modell geltenden Wert von 1.39.

Unterhalb von $T_C = 84$ K setzt spontane Magnetisierung ein, wie die **linke Skala** in Abbildung 5.2a zeigt. Das extern angelegte Feld betrug hierbei 1 kOe (= 0.1 T).

Gleichzeitig mit der Magnetisierung wird ein steiler Anstieg in der dielektrischen Konstante beobachtet (unteres Diagramm, Abbildung 5.2b, **rechte Skala**). Sie erreicht für kleine Frequenzen relativ hohe Werte von mehr als $\epsilon' \approx 100$. Die dielektrischen Eigenschaften werden im nächsten Abschnitt detailliert diskutiert.

Wie der temperaturabhängige Verlauf der Polarisation zeigt (Abbildung 5.2b, **linke Skala**), beobachtet man in der Tieftemperaturphase zusätzlich zur spontanen Magnetisierung auch eine remanente Polarisation, die etwas unterhalb von T_C einsetzt.

Abbildung 5.3 zeigt magnetische (a) und dielektrische (b) Hystereseschleifen bei $T = 25$ K. Die Magnetisierung $M(H)$ zeigt die Charakteristik eines typischen weichen Ferromagneten und erreicht fast das volle magnetische Moment von $6 \mu_B$, das für zwei Cr^{3+} -Ionen pro Formeleinheit erwartet wird. Der Verlauf der Polarisation $P(E)$ ist deutlich hysteresisch, wobei jedoch aufgrund der experimentell bedingten Beschränkung auf 400 kV/m keine volle Sättigung erreicht wird und auch keine klar definierte Koerzitivfeldstärke bestimmt werden kann. Die relativ schmale und flache Form der Hystereseschleife ist dabei typisch für Relaxor-ferroelektrisches Verhalten, bei

dem ferroelektrische Cluster der Größenordnung einiger Nanometer die Polarisation bestimmen [Cross 1987, Samara 2003] (siehe dazu Abschnitt 2.3.2, Seite 25).

5.1.3 Dielektrische Spektroskopie

Durch breitbandige dielektrische Spektroskopie können detaillierte Informationen über die Relaxationsdynamik gewonnen werden, sowohl in der paramagnetischen als auch in der ferromagnetischen Phase. Es wurden Messungen an verschiedenen CdCr_2S_4 -Kristallen durchgeführt. Reine Einkristalle wurden ebenso untersucht wie auch substituierte Einkristalle und Polykristalle. Sofern nicht anders erwähnt, handelt es sich jedoch immer um reine Einkristalle.

Für die in Abbildung 5.4 gezeigten Messungen wurden auf zwei gegenüberliegende Seiten der CdCr_2S_4 -Einkristalle Goldkontakte aufgesputtert. Die komplexe dielektrische Konstante wurde mittels Frequenz-Antwort-Analyse sowie Reflexionstechnik über einen breiten Frequenzbereich von 12 Dekaden gemessen ($3 \text{ mHz} \leq \nu \leq 3 \text{ GHz}$). Unter Verwendung eines ^4He -Badkryostaten und eines Kryomagneten konnten Messungen im Temperaturbereich von 1.5 K bis Raumtemperatur bei magnetischen Feldern von bis zu 10 T durchgeführt werden (siehe dazu Kapitel 3). Wegen der zeitaufwändigen Datenerfassung bei kleinen Frequenzen wurden die Messungen bei $\nu < 1 \text{ Hz}$ in einem eingeschränkten Temperaturbereich von 50–200 K in einem geschlossenen Helium-Kühlsystem durchgeführt.

5.1.3.1 Relaxor-Ferroelektrikum

Abbildung 5.4a zeigt die dielektrische Konstante $\epsilon'(T)$ von CdCr_2S_4 temperaturabhängig für verschiedene Frequenzen zwischen 3 mHz und 3 GHz. Zunächst werde nur der Temperaturbereich $T > 100 \text{ K}$ betrachtet. Vorerst das Ansteigen bei den höchsten Temperaturen ignorierend, beobachtet man hier Maxima in der Permittivität. Diese Peaks verschieben mit abnehmender Frequenz zu kleineren Temperaturen bei einer gleichzeitigen Zunahme derer Amplituden. Die rechten Flanken der Peaks folgen somit etwa einem Curie-Weiss-Gesetz $3600 \text{ K}/(T - T_{\text{CW}})$ mit einer Curie-Weiss-Temperatur von $T_{\text{CW}} \approx 130 \text{ K}$, was in der Abbildung durch die gestrichelte Linie angedeutet wird. Dies dient als grobe Abschätzung der statischen dielektrischen Konstante. Die anschließende Zunahme von ϵ' zu höheren Temperaturen kann Kontakt- und Leitfähigkeitsbeiträgen zugeschrieben werden, was später noch genauer diskutiert wird.

Insgesamt zeigt das Relaxationsverhalten in diesem Temperaturbereich somit auch in der dielektrischen Spektroskopie die Signatur eines Relaxor-Ferroelektrikums, wo kein scharf definierter Phasenübergang existiert und die Relaxationseffekte in dielektrischer Konstante und dielektrischem Verlust eine starke Dispersion aufweisen [Samara 2003, Cross 1987, Kamba *et al.* 2000]. Ein Vergleich dieses dielektrischen Spektrums mit dem eines bekannten Relaxor-Ferroelektrikums wie PMN (Abbildung 2.12 auf Seite 26) lässt die Ähnlichkeit klar erkennen. *Kanonische* Ferroelektrika zeigen im Gegensatz dazu in der dielektrischen Spektroskopie eine verschwindende Frequenzabhängigkeit für Frequenzen unterhalb GHz, wie in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurde.

Die Herkunft der polaren Momente in CdCr_2S_4 ist bislang nicht gesichert bekannt, ebensowenig der Grund für deren relaxorartiges Verhalten, jedoch deuten verschiedene Aspekte auf die im folgenden vorgestellten Erklärungen hin. Analog zum Fall der ferroelektrischen Perovskite, bei denen der displazive Übergang durch ein Aufweichen von Moden getriggert wird, wurde von Göbel [1976] auch in CdCr_2S_4 ein Aufweichen der Gitterstruktur beobachtet. In der Tat wird nun in der Literatur bei einigen Spinell-Systemen von polaren Verschiebungen der auf den *B*-Plätzen befindlichen Ionen berichtet [Grimes 1972]. Die (lokale) polare Ordnung in CdCr_2S_4 ließe sich daher durch eine off-center-Verschiebung der Cr^{3+} -Ionen erklären.

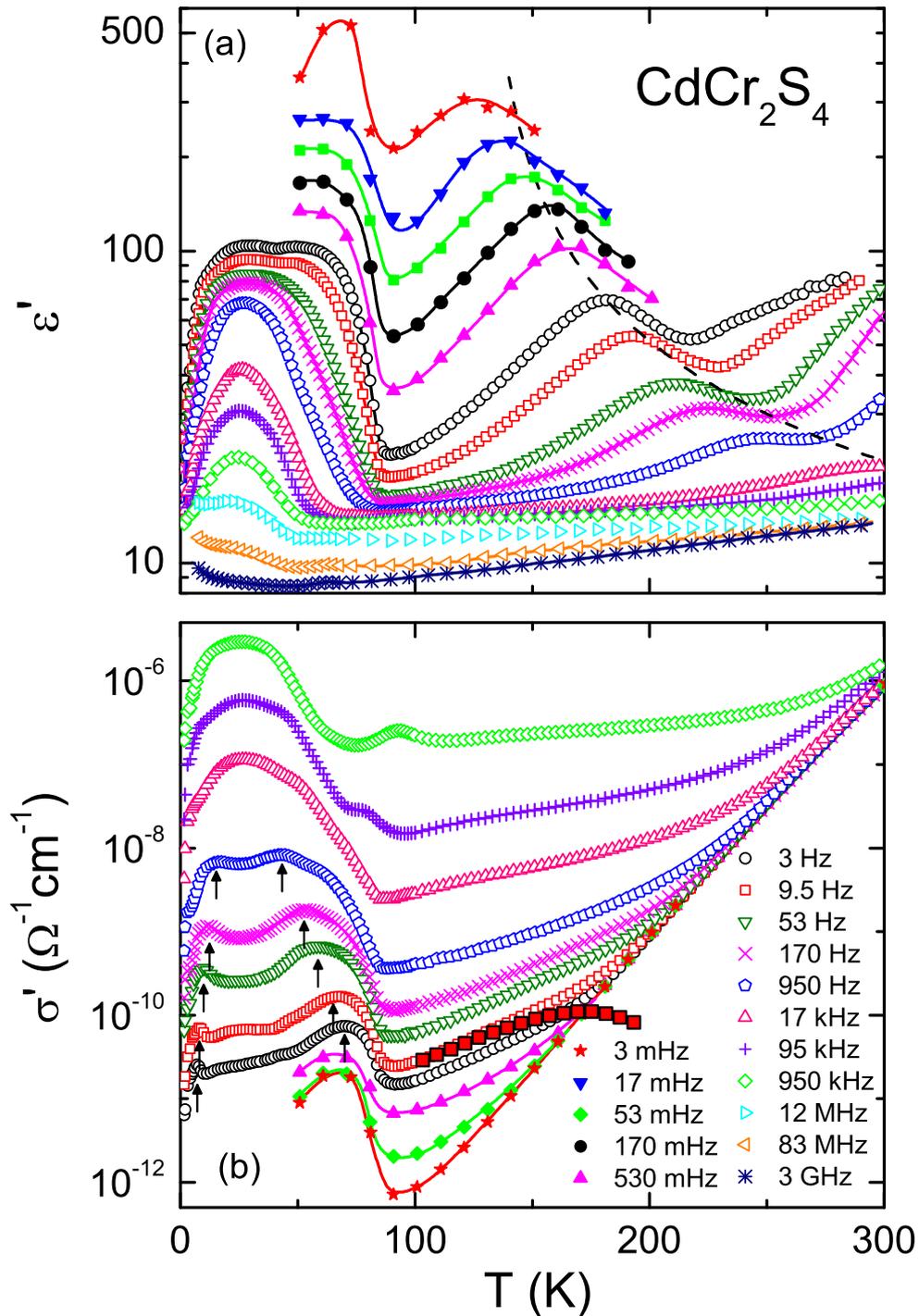


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit (a) der dielektrischen Konstante ϵ' und (b) der Leitfähigkeit $\sigma' \sim \omega\epsilon''$ von CdCr_2S_4 für verschiedene Frequenzen. [In (b) sind nicht alle Frequenzen gezeigt.] Die durchgezogenen Linien dienen der Blickführung. Die gestrichelte Linie in (a) entspricht einem Curie-Weiss-Verlauf mit $T_{CW} = 130$ K und deutet die statische Suszeptibilität an. Die gefüllten Quadrate in (b) zeigen $\sigma'(T)$ bei 9.5 Hz nach Abziehen der DC-Leitfähigkeit. Die Pfeile deuten die Positionen der Relaxationspeaks an. [Lunkenheimer *et al.* 2005]

Zum beobachteten relaxorischen Verhalten sei zunächst nochmals in Erinnerung gerufen, dass es für gewöhnlich nur in Mischsystemen auftritt (siehe Abschnitt 2.3.2). Dort kann es zur Frustration kommen, was mit einer *Besetzungsunordnung* einher geht. Im Fall magnetischer Systeme kann jedoch Frustration auch in *geordneten* Festkörpern auftreten, nämlich in Form von *geometrischer Frustration* [Ramirez 2001]. Nun bilden die *B*-Platz-Ionen der Spinell-Struktur ein Pyrochlor-Untergitter, das bekanntermaßen stark geometrisch frustriert ist (siehe Abbildungen 4.1 und 4.2 auf Seite 52f). Die Idee der Existenz von geometrischer Frustration auch in *unmagnetischen* Systemen wurde von Ramirez [2003] am Beispiel von ZrW_2O_8 vorgeschlagen, welches negative thermische Ausdehnung zeigt [Mary *et al.* 1996]. Dieser Effekt wurde von Cao *et al.* [2002] durch das Konzept einer „frustrierten weichen Mode“ erklärt. Nun zeigt CdCr_2S_4 ebenfalls negative thermische Ausdehnung und eine starke Verbreiterung von Diffraktionslinien beim Abkühlen unterhalb von 120 K [Martin *et al.* 1969, Göbel 1976]. Diese Verbreiterung bedeutet den Verlust wirklich langreichweitiger Ordnung und deutet darauf hin, dass die lokale Ordnung wesentlich von der globalen Symmetrie abweicht. Ähnliche Effekte wurden beispielsweise in dem Orientierungsglas KBr:KCN beobachtet [Knorr und Loidl 1986]. In Orientierungsgläsern [Höchli *et al.* 1990] verursacht Frustration durch Unordnung deren glasartiges Einfrieren. Im Gegensatz dazu ließe sich nun bei CdCr_2S_4 ein polares Einfrieren durch die diskutierten geometrischen Randbedingungen erklären.

Um die Rolle der Relaxationsdynamik besser zu verstehen, ist in Abbildung 5.4b die Leitfähigkeit $\sigma'(T)$ für verschiedene Frequenzen aufgetragen. Da $\sigma' \sim \varepsilon'' \cdot \nu$ ist, sind die Temperaturabhängigkeiten von σ' und ε'' identisch⁽¹⁾, und somit sollte das in $\varepsilon'(T)$ beobachtete Relaxationsverhalten zu Maxima in $\sigma'(T)$ führen.⁽²⁾ Für Temperaturen oberhalb der Curietemperatur werden Peaks in $\sigma'(T)$ demnach etwa bei den Temperaturen erwartet, bei denen $\varepsilon'(T)$ an den linken Flanken der Maxima Wendepunkte aufweist. Dass diese Peaks in $\sigma'(T)$ nicht erkennbar sind, lässt sich einer Überlagerung durch Beiträge von DC-Ladungstransport zuschreiben, die hier das Verhalten dominieren. Die 3-mHz-Kurve in Abbildung 5.4b stellt eine gute Näherung der DC-Leitfähigkeit dar, von der aus die höherfrequenten Kurven zu tieferen Temperaturen hin sukzessive abzweigen. Zieht man diesen DC-Beitrag von den höherfrequenten Kurven ab, so werden die erwarteten Peaks in $\sigma'(T)$ tatsächlich sichtbar, wie in der Abbildung exemplarisch für die 9.5-Hertz-Kurve durch die **gefüllten Quadrate** dargestellt ist. Den entsprechenden frequenzabhängigen Verlauf in diesem Temperaturbereich nach Abzug des Leitfähigkeitsbeitrags zeigt Abbildung 5.5. Es ergeben sich breite Peak-Maxima, was typisch für relaxatorisches Verhalten ist. Die Halbwertsbreite der 151-Kelvin-Kurve beispielsweise erstreckt sich über knapp drei Frequenzdekaden – signifikant größer als die 1.14 Dekaden einer Debye-Relaxation –, was auf eine breite Verteilung von Relaxationszeiten schließen lässt. In den meisten kanonischen Relaxor-Ferroelektrika werden sogar noch breitere Verteilungen beobachtet [Cross 1987, Kamba *et al.* 2000]. Die zu den Relaxationen gehörigen Peak-Frequenzen (Abbildung 5.5) nehmen mit abnehmender Temperatur ab, was dem Einfrieren der polaren Momente entspricht.

Eine Auswertung der Positionen dieser Resonanzfrequenzen ergibt, dass diese Relaxationen einer Arrhenius-artigen thermischen Aktivierung mit einer Energiebarriere von $E_B \approx 330$ meV und einer Ankloppfrequenz von $\nu_0 \approx 1.4 \cdot 10^{10}$ Hz entsprechen. Dies ist in Abbildung 5.7 auf Seite 64 aufgetragen, wobei hierauf jedoch erst später im Detail eingegangen werden soll. Der Wert für die Ankloppfrequenz ist dabei im Vergleich zu den Werten konventioneller Relaxor-Ferroelektrika verhältnismäßig klein, was auf eine große Volumenskala der relaxierenden ferroelektrischen Cluster hindeuten mag.

⁽¹⁾Wegen der besseren Lesbarkeit wird $\sigma'(T)$ gezeigt, da sich in $\varepsilon''(T)$ einige Kurven kreuzen.

⁽²⁾Zum Verständnis des Relaxationsverhaltens in temperaturabhängiger Darstellung siehe Abbildung 2.4 auf Seite 13.

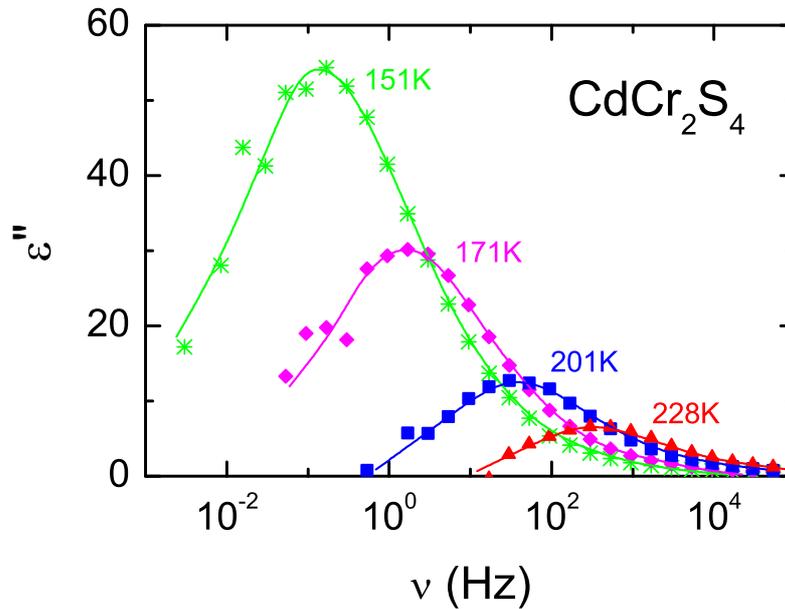


Abbildung 5.5: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(\nu)$ für verschiedene Temperaturen oberhalb von 150 K nach Abzug eines Leitfähigkeitsbeitrags. Die Linien dienen dabei der Blickführung. [Hemberger *et al.* 2005]

5.1.3.2 Ferromagnetische Phase

Das Hauptaugenmerk in Abbildung 5.4 sei jedoch auf den unteren Temperaturbereich (unterhalb von 100 K) gerichtet. Man beobachtet mit abnehmender Temperatur einen sehr starken Anstieg sowohl der Dielektrizitätskonstanten ϵ' als auch der Leitfähigkeit σ' . Auffallend ist hierbei, dass dieser Anstieg der beiden *dielektrischen* Größen genau bei der Curietemperatur einsetzt ($T_C = 84$ K), also beim *ferromagnetischen* Phasenübergang, was auf die starke Kopplung zwischen magnetischen und dielektrischen Eigenschaften hinweist. Dieses starke Anwachsen kann anschaulich wie folgt erklärt werden: Beim Übergang in die ferromagnetische Phase taut die bereits bei höheren Temperaturen eingefrorene dielektrische Dynamik wieder auf, wodurch der große Beitrag der relaxierenden Cluster an der dielektrischen Antwort wiederhergestellt wird. Die zunehmenden ferromagnetischen Korrelationen beschleunigen also die mittleren polaren Relaxationszeiten wieder, wodurch sich das Dispersionsverhalten von $\epsilon'(T)$ erklärt. Begleitet wird dies daher wieder von Peaks im dielektrischen Verlust $\epsilon''(T)$ und damit wegen $\sigma' \sim \epsilon'' \cdot \nu$ ebenso in $\sigma'(T)$, wobei jedoch das Anwachsen von σ' beim Übergang in die magnetische Phase auch zum Teil in einer Änderung der Leitfähigkeit begründet liegen könnte, da in CdCr_2S_4 Magnetwiderstandseffekte beobachtet werden [Lehmann und Robbins 1966].

Aus der Komplexität von $\sigma'(T)$ in dem Temperaturbereich $0 \sim 100$ K mit mehreren Peaks und Schultern kristallisieren sich zwei Haupt-Relaxationspeaks heraus, die in Abbildung 5.4b mit Pfeilen angedeutet sind. Parallel dazu beobachtet man in $\epsilon'(T)$ bei den tieferen Frequenzen eine Doppel-Peak-Struktur (wobei diese mit steigender Frequenz zunehmend unterdrückt wird). Die Verlustmaxima im Temperaturbereich von ca. 40 K bis 80 K (rechte Gruppe der Pfeile in Abbildung 5.4b) können der soeben beschriebenen Wieder-Beschleunigung der Relaxationsdynamik zugeordnet werden. Es sei hier nochmals auf das außergewöhnliche Verhalten hingewiesen, dass die Dynamik zu *niedrigeren* Temperaturen hin *schneller* wird (denn die Peaks liegen mit zunehmender Frequenz bei niedrigeren Temperaturen). Dies bedeutet, dass der eben beschriebene Effekt der Wieder-Beschleunigung hier gegenüber dem thermodynamischen Effekt des Einfrierens

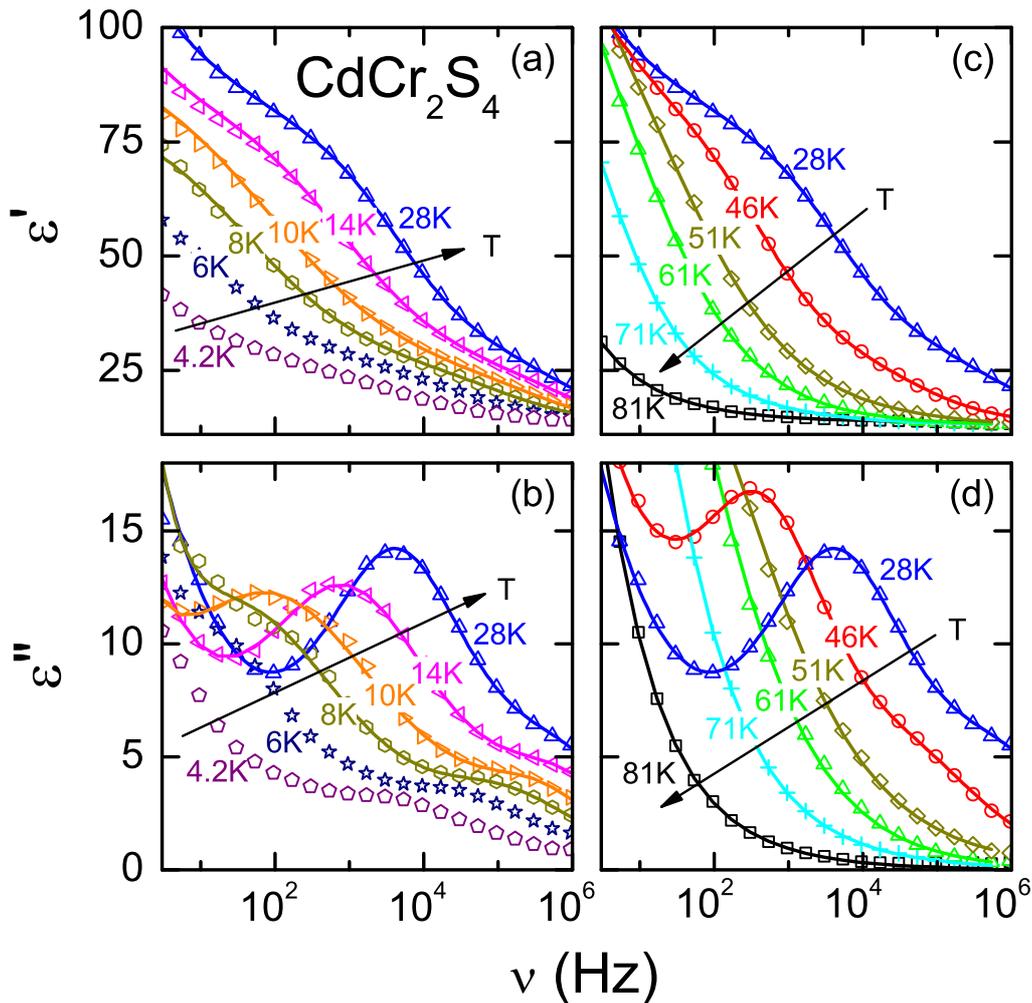


Abbildung 5.6: Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Größen ϵ' (a,c) und ϵ'' (b,d) von CdCr_2S_4 für ausgewählte Temperaturen unterhalb von T_C . Die Linien sind Fits nach der Methode der kleinsten Quadrate, wie im Text beschrieben (nach Lunkenheimer *et al.* [2005]).

bei tiefen Temperaturen überwiegt. Die Maxima bei den tiefsten Temperaturen (unterhalb von 20 K, linke Gruppe der Pfeile) spiegeln dann schließlich das endgültige Einfrieren wider, wie es qualitativ einem gewöhnlichen thermodynamisch bestimmten Relaxationsverhalten entspricht.

Für eine genauere Untersuchung der Relaxationen ist eine Betrachtung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Größen nötig. Abbildung 5.6 zeigt die komplexe dielektrische Konstante für den Temperaturbereich unterhalb der Curietemperatur.

Bei $T \leq 28$ K [Abbildungen 5.6a und 5.6b] beobachtet man gewöhnliches relaxatorisches Verhalten: Mit zunehmender Frequenz nimmt $\epsilon'(\nu)$ stufenförmig ab, was von einem Maximum in $\epsilon''(\nu)$ begleitet wird. Da die Frequenzpositionen dieser Peaks via $\nu_P \approx 1/(2\pi\tau)$ indirekt proportional zu den zugehörigen Relaxationszeiten τ sind, spiegelt deren Verschiebung zu kleinen Frequenzen mit abnehmender Temperatur die Verlangsamung der Relaxationsdynamik wider, wie es für thermisch aktivierte Prozesse erwartet wird. Die Abweichungen bei kleinen Frequenzen von einer einfachen Stufenfunktion bzw. einem einfachen Peak kann Beiträgen von Ladungstransport zugeschrieben werden. Die Schulter im dielektrischen Verlust bei hohen Frequenzen (z.B. bei 10^4 Hz für die 4.2-K-Kurve) kann nur durch einen schwachen zusätzlichen Prozess bislang unbe-

kannter Herkunft erklärt werden. Dieser führt auch zu den weiteren Peaks in $\varepsilon''(T)$ bzw. $\sigma'(T)$ (siehe Abbildung 5.4b auf Seite 60).

Wie Abbildungen 5.6c und 5.6d zeigen, verhält sich CdCr_2S_4 im Temperaturbereich zwischen 28 K und 81 K dagegen anders: Auch hier werden Stufen bzw. Peaks beobachtet, jedoch schieben diese mit abnehmender Temperatur zu höheren Frequenzen. Dieses unerwartete Verhalten bedeutet, dass die dipolare Relaxationsrate mit *abnehmender* Temperatur *zunimmt*. Dies kann nur mit Hilfe der Annahme verstanden werden, dass das Einsetzen der magnetischen Ordnung unterhalb der Curietemperatur zu einer Beschleunigung der Relaxationsdynamik führt. Es wird vermutet, dass durch die zunehmende Spin-Ordnung das Gitter aufweicht und sich dadurch die Relaxationsrate erhöht. Transformiert in die temperaturabhängige Darstellung führt dies zu dem starken Anstieg in $\varepsilon'(T)$ unterhalb von T_C (siehe Abbildung 5.4a auf Seite 60).

Für eine quantitative Auswertung der Ergebnisse in Abbildung 5.6 wurden die Spektren mit einer Cole-Cole-Funktion und dem UDR-Modell gefittet. Die Cole-Cole-Funktion dient dabei der Beschreibung der Relaxation (siehe Gleichung (2.12) auf Seite 11). Das UDR-Modell berücksichtigt AC- und DC-Leitfähigkeit und kann hier den beobachteten Anstieg in $\varepsilon'' \sim \sigma'/\nu$ bei kleinen Frequenzen gut beschreiben (siehe Abschnitt 2.1.6). Bei den tiefsten Temperaturen wurde für den Fit eine zweite Cole-Cole-Funktion hinzugenommen, um den schwachen zweiten Relaxationsprozess mit anzupassen. Gemessene Spektren und Fits stimmen hier gut überein, wie in Abbildung 5.6 ersichtlich ist. (Die Fits sind als Linien über die gemessenen Daten gelegt.) Gefittet wurden dabei Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion simultan nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Bevington 1969].

Das wichtigste Ergebnis dieser Auswertung ist die quantitative Information über den temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationszeit $\tau(T)$, der in Abbildung 5.7 in Arrhenius-Darstellung gezeigt ist. Die aus den Fits evaluierten Daten wurden dabei ergänzt durch ein Ablesen der Peak-Positionen aus den temperaturabhängigen Graphen (siehe Pfeile in Abbildung 5.4b). Wie im Einschub zu sehen und bereits erwähnt, zeigt CdCr_2S_4 bei Temperaturen deutlich oberhalb des ferromagnetischen Phasenübergangs ($100/T_C \approx 1.2 \text{ K}^{-1}$) thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Energiebarriere von ca. 330 meV bei einer Anklappfrequenz von $\nu_0 = 1/(2\pi\tau_0) \approx 1.4 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$. In der Nähe des Phasenübergangs kehrt jedoch die Temperaturabhängigkeit von τ um und die

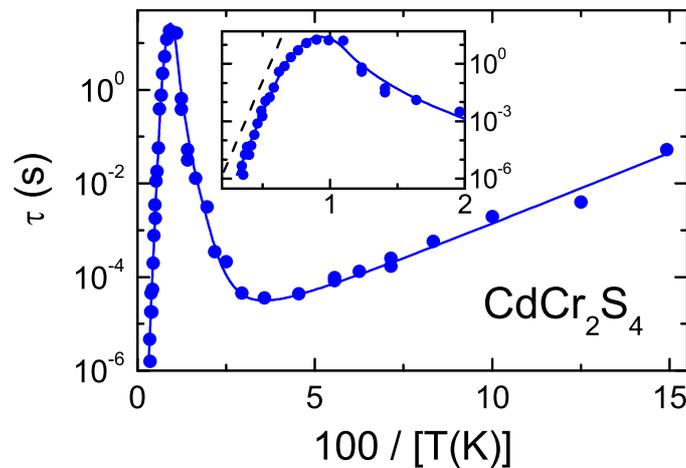


Abbildung 5.7: Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeit von CdCr_2S_4 . Die Linien dient dabei der Blickführung. Der Einschub vergrößert den Temperaturbereich um T_C ($100/T_C \approx 1.19 \text{ K}^{-1}$). Die gestrichelte Linie entspricht thermisch aktiviertem Verhalten mit einer Energiebarriere von $E_B = 330 \text{ meV}$.

Relaxationszeit fällt um sechs Größenordnungen, während sich die magnetische Ordnung entwickelt. Nachdem τ bei etwa 28 K ($100/T \approx 3.6 \text{ K}^{-1}$) ein Minimum erreicht hat, steigt es wieder an, was bedeutet, dass mit weiter sinkender Temperatur schließlich die abnehmende thermische Energie wieder der dominierende Faktor wird. Die Steigung der Kurve ist in diesem Temperaturbereich sehr klein und führt zu einer unrealistisch kleinen Anklopfrequenz von $\nu_0 \approx 10^5 \text{ Hz}$, was vermuten lässt, dass hier andere Mechanismen wie z.B. Tunnelprozesse eine Rolle spielen.

In diesem Szenario lassen sich die beiden Hauptmaxima der temperaturabhängigen Leitfähigkeit (Pfeile in Abbildung 5.4b) am Beispiel der 9.5-Hertz-Kurve wie folgt beschreiben: Von hohen Temperaturen kommend, wächst die Relaxationszeit der relaxierenden Partikel, bis bei etwa 170 K der Term $1/(2\pi\tau)$ gleich der Frequenz des anregenden Feldes (hier 9.5 Hz) wird. Hier zeigt $\sigma'(T)$ einen Peak, wie mit den **gefüllten Quadraten** in Abbildung 5.4b) dargestellt ist. Wenn nun bei weiterem Abkühlen unter T_C die ferromagnetische Ordnung zunimmt, wird die Relaxation wieder beschleunigt und die Bedingung $1/(2\pi\tau) \stackrel{!}{=} \nu$ ein zweites Mal erfüllt, was für die 9.5-Hz-Kurve bei etwa 65 K der Fall ist. Dies führt wieder zu einem Peak in $\sigma'(T)$, begleitet von dem steilen Anstieg von ε' unterhalb von T_C . Bei weiterem Abkühlen sättigt irgendwann der Ordnungsparameter, die abnehmende thermische Energie dominiert das Verhalten von $\tau(T)$ und ein drittes Mal ist die besagte Bedingung erfüllt, was hier das Maximum in $\sigma'(T)$ (und die Abnahme von ε') bei etwa 7 K erklärt.

5.1.3.3 CMC-Effekt

Da die Änderung der Relaxationsdynamik in CdCr₂S₄ offensichtlich mit dem Einsetzen des magnetischen Ordnungsparameters (der ferromagnetischen Magnetisierung) zusammenhängt, kann sie auch durch ein externes Magnetfeld beeinflusst werden. Um die Rolle der magnetischen Ordnung bei dem beobachteten ungewöhnlichen Verhalten der dielektrischen Eigenschaften genauer zu untersuchen, wurde die Dielektrizitätskonstante daher auch im Magnetfeld gemessen. Der Einfluss externer Magnetfelder von bis zu $H = 10 \text{ T}$ auf die dielektrische Antwort von CdCr₂S₄ ist in Abbildung 5.8 für zwei verschiedene Frequenzen dargestellt. Man beobachtet jeweils ein starkes Anwachsen sowohl von ε' als auch von σ' . Der Inset von Abbildung 5.8a zeigt die Abweichung der dielektrischen Konstante im Feld relativ zu $\varepsilon'(H = 0 \text{ T})$, ausgedrückt durch $MC = [\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0 \text{ T})] / \varepsilon'(0 \text{ T})$. Dies ist ein Maß für die Stärke des magnetokapazitiven (MC-) Effekts, analog zur Angabe bei Magnetwiderstandseffekten (MR). Wie in der Abbildung zu sehen, beträgt die Amplitude des MC-Effekts in CdCr₂S₄ bei **9.5 Hz** und 5 T bereits bis zu 500 % [Hemberger *et al.* 2005] und erreicht bei einem Magnetfeld von 10 T sogar 3000 % [Lunkenheimer *et al.* 2005], dem höchsten je in einem Material beobachteten Wert. Dies erlaubt in der Tat die Bezeichnung „CMC“ für einen *kolossalen magnetokapazitiven Effekt!*⁽³⁾

Die Peaks in $\sigma'(T)$ (siehe Abbildung 5.8b) erscheinen bei angelegtem Magnetfeld sehr stark verändert, was den großen Einfluss des Magnetfeldes auf die Relaxationsdynamik in CdCr₂S₄ zeigt. Zusätzlich zu dem Relaxationsbeitrag wird $\sigma'(T, H)$ natürlich auch von dem starken MR-Effekt beeinflusst, der die DC-Leitfähigkeit im Magnetfeld erhöht [Lehmann und Robbins 1966].

Auch hier muss für eine genauere Untersuchung der Relaxationsdynamik die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Antwort betrachtet werden. Abbildung 5.9 zeigt ε' und ε'' von CdCr₂S₄ für zwei ausgewählte Temperaturen ohne Magnetfeld sowie bei einem externen Feld von $H = 10 \text{ T}$. Der dielektrische Verlust (b) zeigt deutlich die Relaxationspeaks, die von Stufen in der dielektrischen Konstante (a) begleitet sind. Jeweils eine Temperatur betrachtend, beob-

⁽³⁾Trotz der Anlehnung der Bezeichnung „CMC“ an den CMR-Effekt sei bemerkt, dass der CMC-Effekt hier stark frequenzabhängig ist, da er offenbar unmittelbar an die Dynamik der ferroelektrischen relaxierenden Einheiten koppelt.

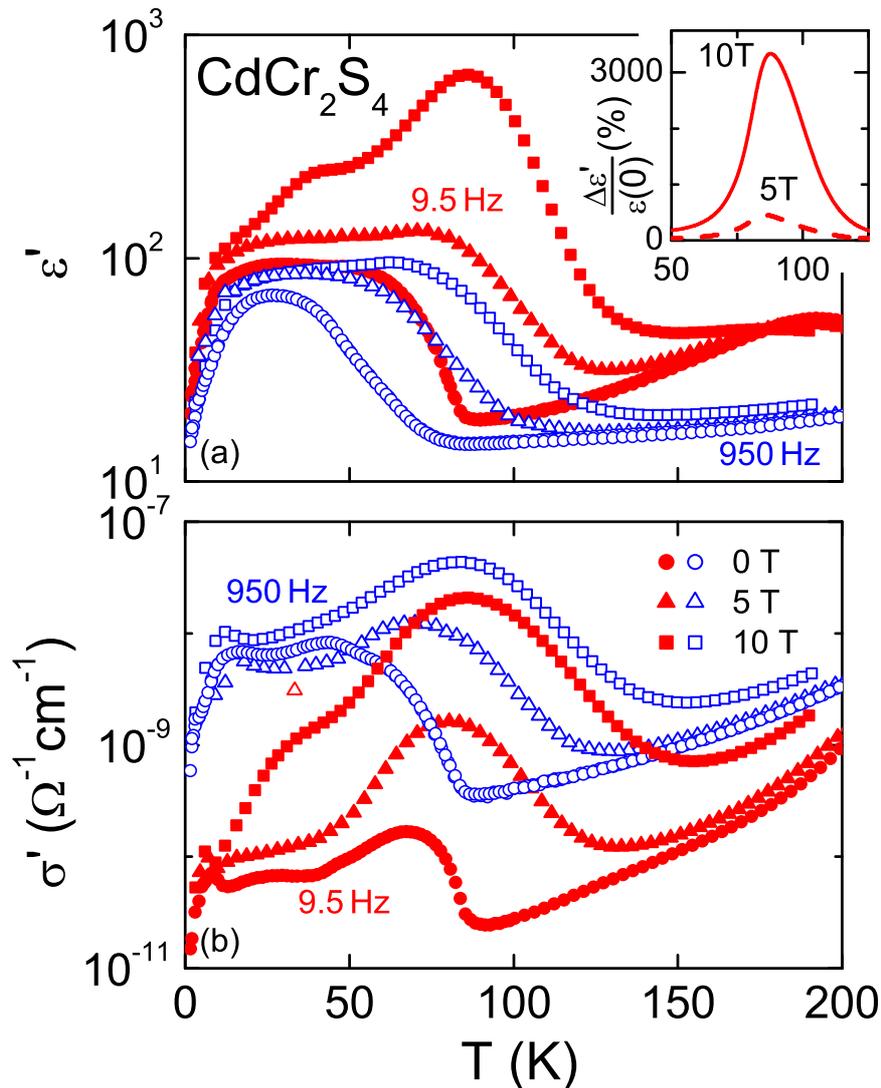


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit von ϵ' (a) und σ' (b) von CdCr_2S_4 bei externen Magnetfeldern von 0, 5 und 10 T bei zwei verschiedenen Frequenzen (9.5 Hz und 950 Hz).

Der Einschub zeigt die Stärke des MC-Effekts, ausgedrückt durch $\Delta\epsilon' = \epsilon'(H) - \epsilon'(0\text{ T})$ relativ zu $\epsilon'(0\text{ T})$ bei 9.5 Hz und den Magnetfeldern $H = 5\text{ T}$ und 10 T . [Lunkenheimer *et al.* 2005].

achtet man bei eingeschaltetem Magnetfeld ein Verschieben der Peaks zu höheren Frequenzen, was einer Beschleunigung der Relaxationsdynamik entspricht. Bei der **46-K-Kurve** beispielsweise verschiebt sich das Maximum von etwa 300 Hz im Nullfeld zu ca. 40 kHz in einem externen Magnetfeld von 10 T, was einer Beschleunigung der Dynamik von einem Faktor > 100 entspricht. Auch hier wurden die Daten für eine genauere Auswertung gefittet, wie im vorigen Abschnitt beschrieben.

Abbildung 5.10 ergänzt nun die bereits in Abbildung 5.7 (Seite 64) gezeigten Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ **im Nullfeld** um die Daten bei angelegten externen Magnetfeldern von **5** und **10 T**.

Im Inset der Abbildung zeigt sich zunächst, dass das Hochtemperaturverhalten der Kurven *mit Magnetfeld* mit dem Verhalten *ohne Feld* konform ist (gestrichelte Linie). Die Umkehr von $\tau(T)$ findet nun bei den Magnetfeldkurven bereits bei höheren Temperaturen statt, was damit

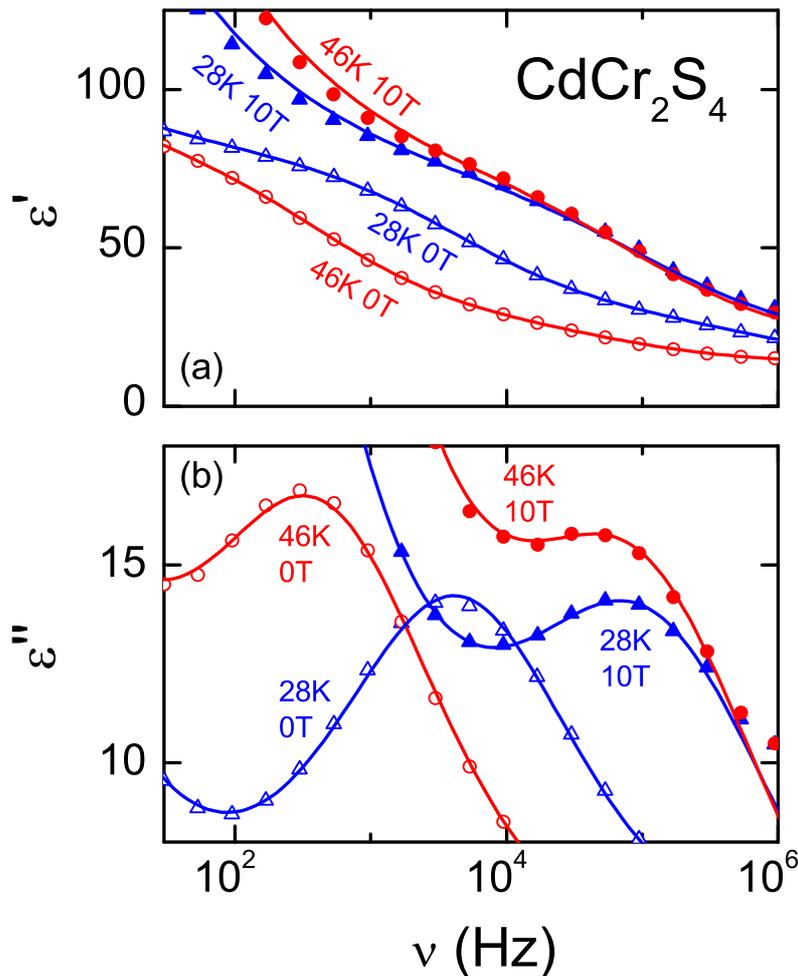


Abbildung 5.9: Real- (a) und Imaginärteil (b) der frequenzabhängigen dielektrischen Konstante von CdCr_2S_4 bei externen Magnetfeldern von 0 und 10 T bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen (**28 K** und **46 K**). Die über den Datenpunkten liegenden Linien sind Fits nach der Methode der kleinsten Quadrate.

erklärt werden kann, dass hier das System durch das externe Magnetfeld zum Ferromagnetismus getrieben wird und deshalb die Magnetisierung bereits bei höheren Temperaturen ansteigt. Während die relative Abnahme von $\tau(T)$ unterhalb der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_C ($100/T_C \approx 1.2 \text{ K}^{-1}$) für die **10-T-Kurve** geringer ist als für die **0-T-Kurve**, fällt die Relaxationszeit für **H = 10 T** bis zu einem Wert von 10^{-6} s ab, was fast drei Dekaden „schneller“ ist als **ohne Magnetfeld**. Sowohl das Einsetzen des Abfalls bei höheren Temperaturen als auch die letztlich erreichte geringere Relaxationszeit tragen zu dem beobachteten kolossalen MC-Effekt bei.

Während das starke Ansteigen von ϵ' und ϵ'' mit abnehmender Temperatur in Abbildung 5.8 auf diese Weise begründet werden kann, bleibt noch zu klären, warum die dielektrische Konstante bei angelegten Magnetfeldern so viel größere Maxima erreicht. Ähnlich wie bei kanonischen Ferroelektrika wird für CdCr_2S_4 für die statische dielektrische Konstante ein Maximum in der Nähe der paraelektrischen Curietemperatur $T_{\text{CW,el}} = 130 \text{ K}$ erwartet. Indem nun die magnetokapazitiv bedingte Zunahme von ϵ' bei höheren angelegten Magnetfeldern näher an dieses Maximum heranrückt, vergrößern sich die beobachteten Werte für die dielektrische Konstante bei den Peaks.

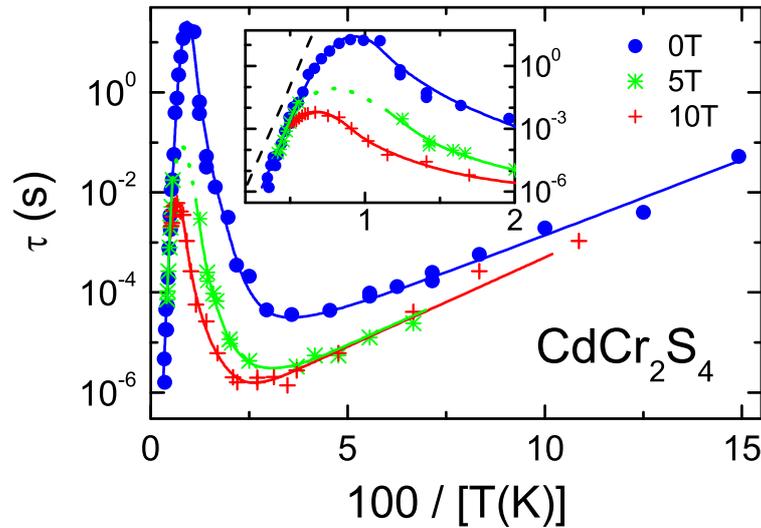


Abbildung 5.10: Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeit von CdCr_2S_4 **ohne Magnetfeld** und mit Feldern von **5** und **10 T**. Die Linien dienen der Blickführung. Im Einschub ist der Temperaturbereich um T_C vergrößert dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht thermisch aktiviertem Verhalten mit einer Energiebarriere von $E_B = 330 \text{ meV}$ [Lunkenheimer *et al.* 2005].

Eine weitere interessante Auftragung der Daten ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Sie zeigt die Veränderung der dielektrischen Konstante mit dem angelegten Magnetfeld für ein ausgewähltes Temperatur-Frequenz-Paar ($T \approx 110 \text{ K}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$). Bei diesem Arbeitspunkt wirkt sich die Verschiebung des steilen Anstiegs in Abbildung 5.8 erst oberhalb eines Magnetfeldes von 5 T merkbar aus, doch mit weiterer Zunahme des Feldes wächst ϵ' dann von Werten um ca. 20 bis knapp unter 100 stark an.

Wenngleich die vorgestellten Ergebnisse deutlich für das diskutierte Szenario der Beschleunigung der Relaxationsdynamik unterhalb von T_C und durch Anlegen eines externen Magnetfeldes sprechen, bleibt zu klären, was der mikroskopische Ursprung der beobachteten Relaxationsdynamik ist und warum diese Dynamik so stark an den magnetischen Ordnungsparameter koppelt. Eine Kopplung via Austausch-Striktion (d.h. eine durch die magnetische Austauschenergie verursachte Volumenänderung) wurde in [Hemberger *et al.* 2005] vorgeschlagen. Austausch-Striktion in CdCr_2S_4 wurde bereits in früheren Arbeiten im Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften diskutiert [Martin *et al.* 1969, Callen 1968]. Sie sollte das Gitter aufweichen und dadurch die Energiebarrieren gegen dipolare Reorientierung verringern, wodurch sich die mittlere Relaxationsrate erhöhen würde. Jedoch sprechen first-principles-Berechnungen mittels LSDA+ U gegen ein solches Aufweichen [Fennie und Rabe 2005]. Als alternative Erklärung des MC-Effekts könnte eine Magnetfeld-induzierte Variation der Mobilität oder Dichte der Ladungsträger vermutet werden. Nun sind DC-Magnetwiderstandseffekte in CdCr_2S_4 zwar bekannt [Lehmann und Robbins 1966], können jedoch nicht für die Anomalien in der dielektrischen Konstante verantwortlich sein, da die DC-Leitfähigkeit nur zum dielektrischen Verlust beiträgt. Im Gegensatz dazu führt Ladungstransport durch Hüpfleitung zu inkohärenter AC-Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 2.1.4), die mit einem Term $\epsilon' \sim \nu^{s-1}$ auch zur dielektrischen Konstante beiträgt. In der Tat wird zur Beschreibung der frequenzabhängigen Daten auch signifikant ein AC-Leitfähigkeitsterm (UDR) benötigt, so dass eine Erklärung der beobachteten Anomalien in ϵ' durch Magnetoimpedanz zunächst möglich scheint. Bei einer genaueren Untersuchung stellt sich jedoch heraus, dass dieses Szenario in der ferromagnetischen Phase unvereinbar ist mit den beobachteten Verlustpeaks und Stufen in der dielektrischen Konstante. In Abbildung 5.6 (Seite 63) ist deutlich zu erkennen, dass

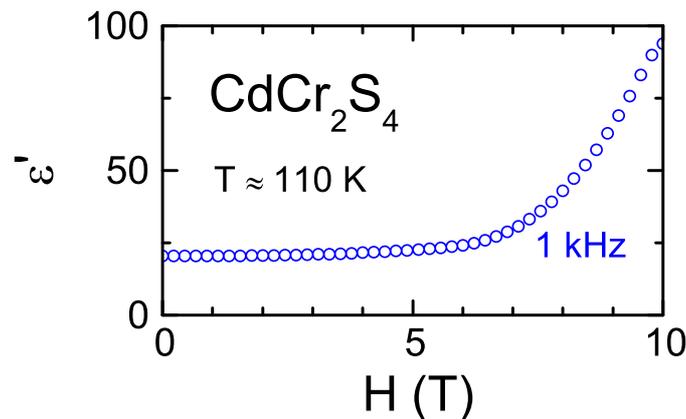


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' vom angelegten externen Magnetfeld H in CdCr_2S_4 , aufgetragen für $T \approx 110 \text{ K}$ und $\nu = 1 \text{ kHz}$.

in diesem Temperaturbereich die dielektrische Antwort von relaxatorischem Verhalten dominiert wird. Nur bei den tiefsten Temperaturen spielt die Zunahme der Hüpfleitfähigkeit durch die magnetische Ordnung eine gewisse Rolle und beschreibt den Untergrund der Relaxationsphänomene in den Spektren.

In den folgenden Abschnitten sollen nun Kontakteffekte sowie der Einfluss von Dotierung bzw. Substitution diskutiert werden.

5.1.3.4 Kontakteffekte

Wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, können in der dielektrischen Spektroskopie beobachtete relaxatorische Phänomene prinzipiell auch von Maxwell-Wagner- (MW-)Polarisationsmechanismen stammen. Diese repräsentieren dann keine intrinsischen „bulk“-Eigenschaften des Probenmaterials, sondern werden beispielsweise vom Metall-Halbleiter-Kontakt oder durch eine Abweichung der Stöchiometrie an der Probenoberfläche als Elektrodenpolarisation erzeugt. Prominente Beispiele für MW-Relaxationen sind die sogenannten „colossal dielectric constant“-Materialien (siehe z.B. [Homes *et al.* 2001, Wu *et al.* 2002, Park *et al.* 2005]). In den meisten dieser Materialien (wenn nicht sogar in allen) ist das beobachtete Relaxationsverhalten mit seinen sehr hohen Dielektrizitätskonstanten (typischerweise $10^3 \sim 10^5$) nicht intrinsisch, sondern wird durch die Ausbildung einer Verarmungsschicht an der Metall-Isolator-Grenzfläche erzeugt. Für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ wurde dies explizit nachgewiesen [Lunkenheimer *et al.* 2004].

Um solche Kontakteffekte im vorliegenden Fall von CdCr_2S_4 zu identifizieren, wurden die Proben mit unterschiedlichen Techniken metallisch kontaktiert. Die bisher gezeigten Daten (Abbildungen 5.4 bis 5.11) wurden bei einer Probenkontaktierung durch Aufspütern von Gold gemessen. In Abbildung 5.12 wird nun eine bereits gezeigte temperaturabhängige Messung der dielektrischen Antwort mit gesputterten Goldkontakten (in der Abbildung durch Symbole dargestellt) mit den Ergebnissen aus einer Kontaktierung mit Leitsilber (Linien) verglichen.⁽⁴⁾ In der dielektrischen Konstante (Abbildung 5.12a) zeigt sich für höhere Temperaturen hierbei ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Kontaktierungen. Die Kontaktbeiträge zur dielektrischen Konstante erweisen sich hier als Untergrund unter den als Relaxor-Peaks identifizierten Maxima. Dieser Untergrund wächst mit zunehmender Frequenz bei den Leitsilberkontakten deutlich stärker heraus als bei den mit Gold gesputterten Kontakten. Jedoch sind die überlagerten Relaxor-

⁽⁴⁾Dabei ist weniger die Art des Metalls entscheidend, als vielmehr die Benetzung der Probe aufgrund der Technik der Aufbringung.

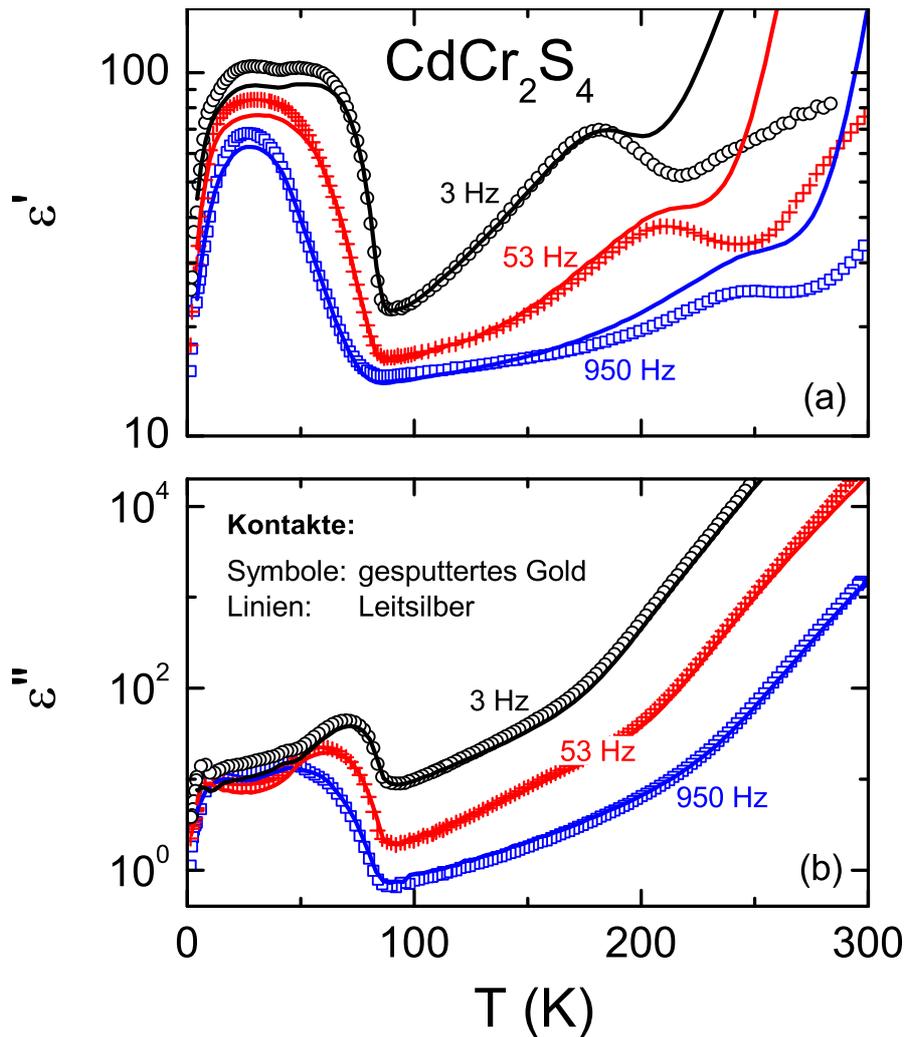


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante (a) und des dielektrischen Verlusts (b) von CdCr_2S_4 für verschiedene Probenkontaktierungen bei drei ausgewählten Frequenzen. Die Symbole zeigen Messungen mit aufgesputtertem Gold als Kontaktierung; Die Linien repräsentieren die Ergebnisse aus einer mit Leitsilber kontaktierten Probe.

Peaks noch deutlich zu erkennen und befinden sich auch bei denselben Temperaturen. Im interessantesten Temperaturbereich um die ferromagnetische Curietemperatur und darunter liegen die Daten – von der Kontaktierung kaum beeinflusst – recht gut aufeinander. Im dielektrischen Verlust (Abbildung 5.12b) erweisen sich die Auswirkungen der Art der Kontakte im Verhältnis zu der großen Skala der beobachteten Effekte im gesamten Temperaturbereich als verschwindend.

Zusammenfassend spricht somit die Variation der Kontakte deutlich für eine Dominanz der intrinsischen Effekte in CdCr_2S_4 . Es sei jedoch bemerkt, dass von Toda [1972] spekuliert wurde, dass sich in schwefelarmem CdCr_2S_4 eine kapazitive Oberflächenschicht durch magnetische Unordnung ausbilden könnte. Tatsächlich wurde auch von einem oberflächenverursachten MC-Effekt berichtet. Jedoch übersteigt die in dem hoch dotierten schwefelarmen CdCr_2S_4 gemessene Leitfähigkeit die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen, und so ist es fraglich, ob dieser Oberflächeneffekt für die hier vorgestellten Ergebnisse auch relevant sein kann. Völlig auszuschließen sind sie an dieser Stelle nicht.

5.1.3.5 Dotierung

Die bisher gezeigten Ergebnisse wurden alle an einkristallinen Proben von CdCr_2S_4 untersucht. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, wurden diese Einkristalle durch chemischen Transport hergestellt, wobei als Transportmittel Chlor eingesetzt wurde (siehe z.B. [Tsurkan *et al.* 2006]). Um die Robustheit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden die dielektrischen Messungen an verschiedenen Kristallen aus unterschiedlichen Fertigungen („batches“) reproduziert, woraus sich größtenteils übereinstimmende Ergebnisse ergaben. Die Qualität der Einkristalle wurde jeweils durch Pulver- und Einkristall-Röntgendiffraktometrie sowie wellenlängensensitiver Elektronenstrahlmikroanalyse (*electron-probe microanalysis*) geprüft, woraus sich eine nahezu perfekte Stöchiometrie ergab: Das Verhältnis $\text{Cd}:\text{Cr}:\text{S}$ beträgt etwa $1.015:1.99:3.99$, wobei allerdings auch Spuren des Transportmittels Chlor gemessen werden (etwa $\text{S}:\text{Cl} = 3.99:0.01$) [Tsurkan 2006]. Die sensible Reaktion der beobachteten Effekte auf Dotierung (bzw. Substitution) wird im folgenden dargestellt.

Abbildung 5.13 zeigt die temperaturabhängige dielektrische Konstante $\epsilon'(T)$ und die Leitfähigkeit $\sigma'(T)$ eines CdCr_2S_4 -Einkristalls mit 3% Indium-Dotierung für verschiedene Frequenzen. Die Indium-Dotierung soll In^{3+} -Defektzustände schaffen und zusätzliche Ladungsträger in das System einbringen. Elektronenstrahlmikroanalyse ergab, dass die Indium-Ionen dabei vornehmlich den Spinell-*B*-Platz (Cr^{3+}) ersetzen, jedoch auch teilweise *A*-Plätze (Cd^{2+}) einnehmen. Die zusätzlichen Ladungsträger machen sich in σ' deutlich bemerkbar: Ein Vergleich der Raumtemperatur-Leitfähigkeit des In-dotierten Systems (Abbildung 5.13b) mit der des nominell undotierten CdCr_2S_4 (siehe Abbildung 5.4 auf Seite 60) zeigt eine im dotierten System etwa um eine Dekade höhere Leitfähigkeit. Jedoch muss auch in den reinen Einkristallen durch das für das Kristallwachstum verwendete Chlor eine endliche Dotierung im Sub-Prozent-Bereich angenommen werden.

Das qualitative Verhalten des In-dotierten Systems (Abbildung 5.13) ist prinzipiell sehr ähnlich zu dem des undotierten Systems (Abbildung 5.4). Unterhalb der magnetischen Übergangstemperatur von etwa $T_C \approx 80$ K wird ein starker Anstieg sowohl in ϵ' als auch in σ' beobachtet. Die Form des breiten Maximums in der Leitfähigkeit (b) zeigt in diesem Temperaturbereich ansatzweise sogar die diskutierte Doppel-Peak-Struktur, was demnach kompatibel ist zu der Vorstellung der Wieder-Beschleunigung und dem (zu den tiefsten Temperaturen hin) abschließenden Wiedereinfrieren der Relaxordynamik. Auch im Temperaturbereich zwischen etwa 100 K und Raumtemperatur ist das Leitfähigkeitsverhalten prinzipiell ähnlich dem der undotierten Probe: Von der DC-Leitfähigkeit, die hier grob durch die 0.1-Hz-Kurve abschätzbar ist, zweigen mit abnehmender Temperatur sukzessive die höherfrequenten Kurven ab, was die (inkohärente) AC-Leitfähigkeit widerspiegelt. Jedoch beginnt hier dieses Abzweigen erst für die höchsten Frequenzen signifikant. Im Megahertz-Bereich werden dabei Werte von knapp $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen – ähnlich wie bei den undotierten Proben. Dies bedeutet, dass in beiden Systemen Hüpfleitungsprozesse einen vergleichbaren Beitrag zur (AC-)Leitfähigkeit liefern. Jedoch dominiert in $\text{CdCr}_2\text{S}_4:\text{In}(3\%)$ der DC-Transport deutlich stärker. Dies erschwert eine Messung der dielektrischen Polarisation oder des Pyrostroms, da beide dann von den großen Ohm'schen Beiträgen schwer zu unterscheiden sind.

Wie in Abbildung 5.13a zu sehen, sind die Absolutwerte der dielektrischen Konstante gegenüber den undotierten Proben insgesamt stark vergrößert und erreichen in der ferromagnetischen Phase Werte von bis zu 10^4 . An dieser Stelle sei betont, dass sich hier auch die DC-Leitfähigkeit (Abbildung 5.13b) beim magnetischen Phasenübergang stark ändert, wobei σ_{DC} unterhalb von etwa 80 K in guter Näherung durch die 0.1-Hz-Kurve abgelesen werden kann (erkennbar an der Tatsache, dass hier die niederfrequenten Kurven übereinstimmen). Dennoch sei wiederholt, dass die DC-Leitfähigkeit keinen Einfluss auf die dielektrische Konstante hat. Demgegenüber

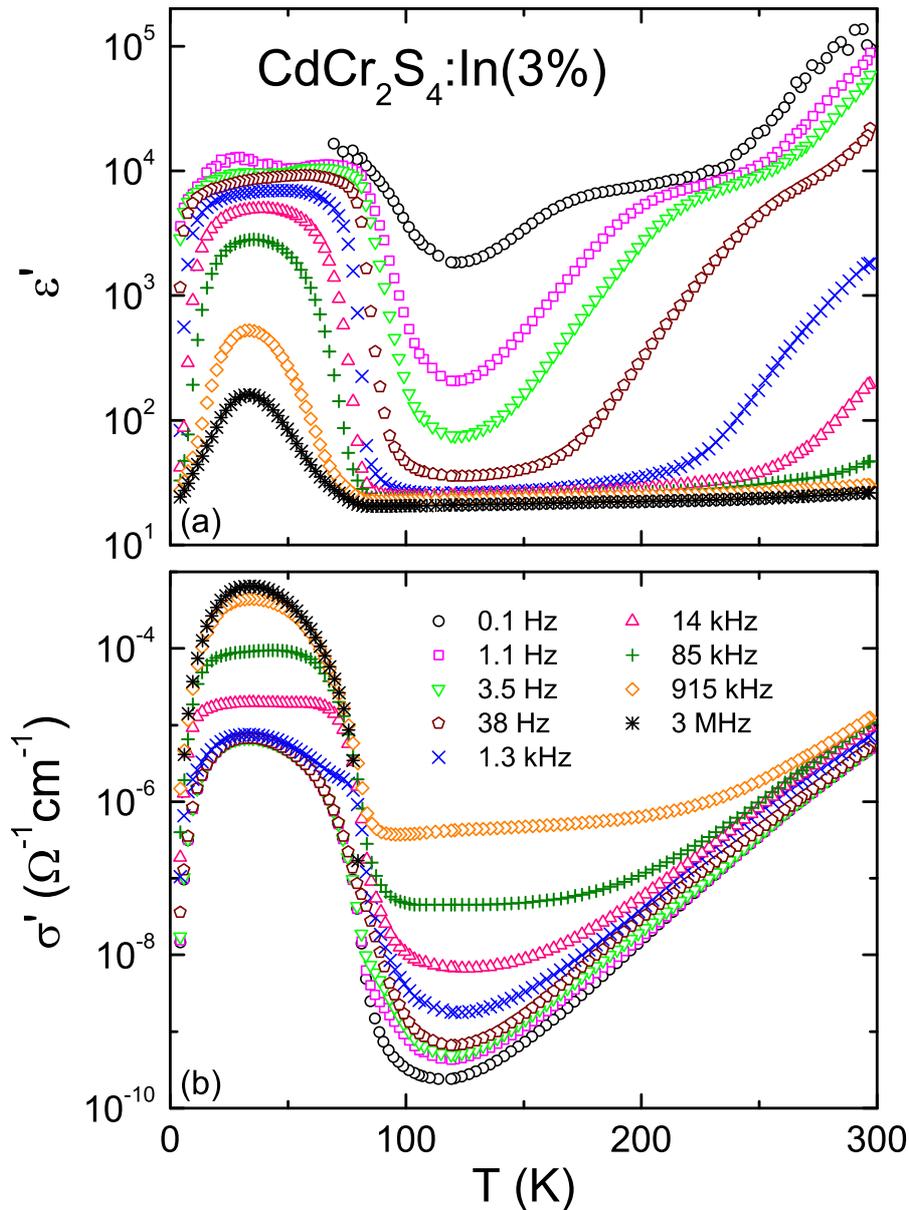


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante (a) und des dielektrischen Verlusts (b) von mit 3% Indium dotiertem CdCr_2S_4 für verschiedene Frequenzen.

tragen die AC-Leitfähigkeitsbeiträge über die Kramers-Kronig-Relation und die Proportionalität $\varepsilon' \sim \sigma''/\omega$ sowohl zu σ' als auch zu ε' bei. Im paramagnetischen Bereich konnte in reinem CdCr_2S_4 das Verhalten der dielektrischen Antwort als Relaxor-ferroelektrische Dynamik identifiziert werden. Nun zeichnen sich in $\text{CdCr}_2\text{S}_4:\text{In}(3\%)$ in der dielektrischen Konstante im Gegensatz zur reinen Probe keine klaren Maxima ab, und die zugrundeliegenden Peaks in σ' sind von den DC-Leitfähigkeitsbeiträgen verdeckt. Dennoch können in der dielektrischen Konstante (Abbildung 5.13a) noch Stufen mit einem relaxatorischen Charakter beobachtet werden. Zusammen mit der Tatsache, dass die AC-Leitfähigkeit in beiden Systemen in der gleichen Größenordnung beizutragen scheint, spricht dies somit *gegen* einen von Transportprozessen verursachten Ursprung. Eine Auswertung dieses Relaxationsprozesses ergibt eine thermische Aktivierung mit einer Energiebarriere von etwa $E_B \approx 200 \text{ meV}$ und einer Anklapffrequenz ν_0 zwischen 10^6 und

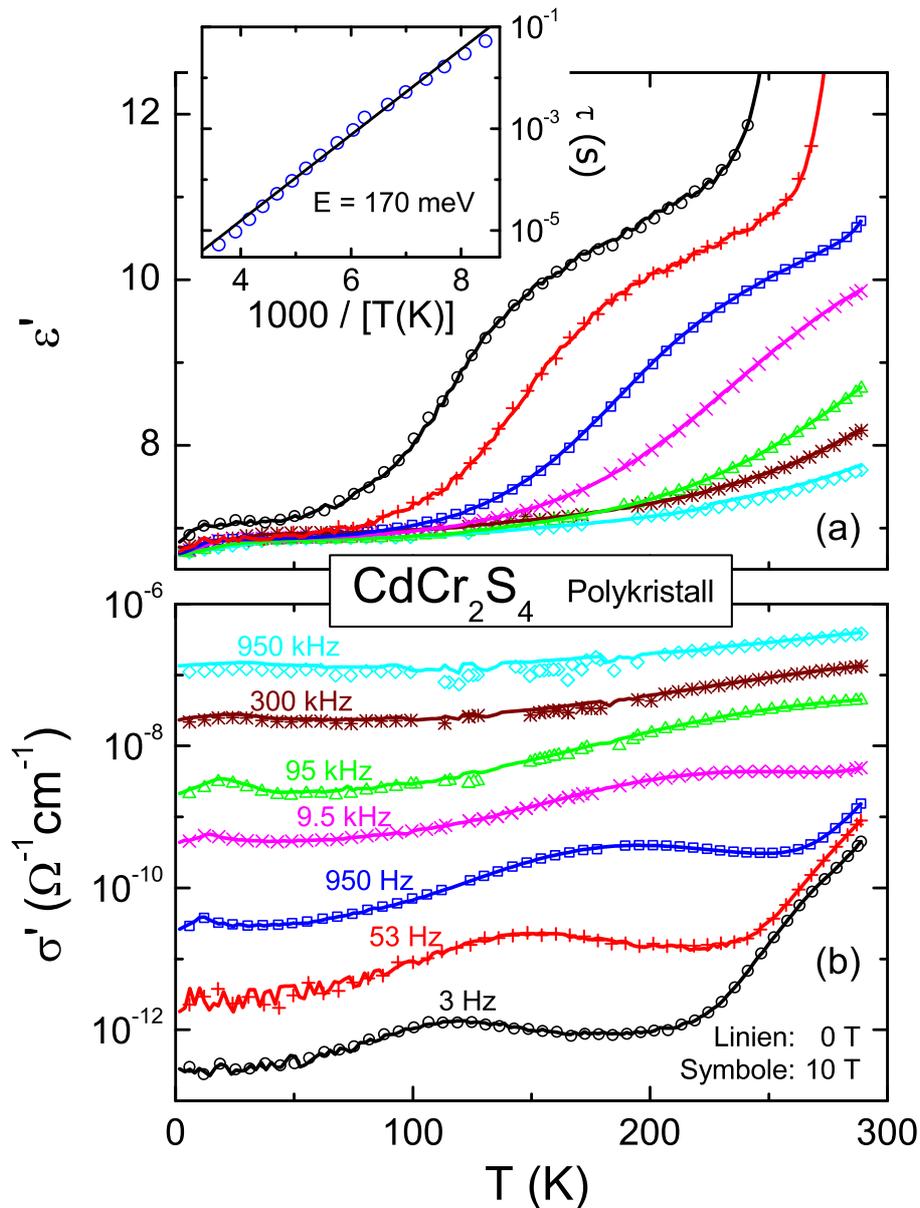


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit (a) der dielektrischen Konstante und (b) der Leitfähigkeit σ' von polykristallinem CdCr_2S_4 für verschiedene Frequenzen sowie mit und ohne Magnetfeld (nach Hemberger *et al.* [2006b]).

10^7 Hz. Der Wert für die Anklappfrequenz ist dabei deutlich kleiner als im nominell undotierten CdCr_2S_4 , was als größere relaxierende ferroelektrische Cluster interpretiert werden könnte und damit auch mit den größeren Werten in der Permittivität vereinbar wäre.

5.1.3.6 Polykristallines Material

Eine andere Herangehensweise, um die Rolle der Dotierung in CdCr_2S_4 zu analysieren, ist die Untersuchung von stöchiometrischem, polykristallinem Material. Im Gegensatz zu den mit Chlor hergestellten Einkristallen können in den Polykristallen Spuren von Chlor ausgeschlossen werden, so dass hier keine Ladungsdotierung durch Fremdatome vorliegen kann. Abbildung 5.14

zeigt dielektrische Messungen an gepressten CdCr_2S_4 -Pulverproben. Tatsächlich erweist sich die Leitfähigkeit σ' (Abbildung 5.14b) hier als deutlich kleiner im Vergleich zu den Einkristallen. Der gesamte Temperaturbereich wird von inkohärenter AC-Leitfähigkeit dominiert, und nur für die Frequenzen im Hertz-Bereich kann der für thermisch aktivierten DC-Transport charakteristische Anstieg mit der Temperatur beobachtet werden. Im Vergleich zur einkristallinen Probe (Abbildung 5.4b auf Seite 60) ist die AC-Leitfähigkeit im Polykristall nur weniger als eine Dekade kleiner, wohingegen die DC-Leitfähigkeit z.B. bei Raumtemperatur etwa drei Dekaden geringer ausfällt.

Auch die dielektrische Konstante (Abbildung 5.14a) ist im Polykristall deutlich kleiner. Dennoch wird in $\epsilon'(T)$ bei Temperaturen oberhalb von 100 K wieder eine Relaxationsstufe beobachtet. Die thermische Aktivierung dieses Relaxationsprozesses (siehe Einschub in Abbildung 5.14a) kann grob mit einer Energiebarriere von etwa $E_B \approx 170$ meV und einer Anklopfrequenz von $\nu_0 = 1/(2\pi\tau_0) \approx 3 \cdot 10^7$ Hz abgeschätzt werden, was durchaus kompatibel ist zu den Werten, die für die bisher vorgestellten einkristallinen Systeme ermittelt wurden. Insofern könnte dieser wesentlich kleinere dielektrische Beitrag als Überbleibsel der ausgeprägten einkristallinen Phänomene interpretiert werden. Jedoch bleibt in den Polykristallen die in den Einkristallen beobachtete große Anomalie beim magnetischen Phasenübergang komplett aus. Der Übergang in die ferromagnetische Phase findet dabei im Polykristall genauso statt ($T_C \approx 84$ K). Darüberhinaus zeigt ein Vergleich der dielektrischen Messungen in einem Magnetfeld von 10 T (Symbole in Abbildung 5.14) mit den Daten im Nullfeld (Linien), dass externe Magnetfelder die dielektrische Antwort im Bereich der Curietemperatur nicht messbar beeinflussen.

Dies deutet darauf hin, dass zusätzliche Ladungsträger und/oder Defektzustände benötigt werden, um die mikroskopischen Kopplungsmechanismen zwischen dielektrischer und magnetischer Polarisation herzustellen. Andererseits könnten auch zum einen die Abwesenheit interner Spannungen und zum anderen eine eventuelle Variation der Stöchiometrie an den Korngrenzen eine wichtige Rolle spielen für die Unterdrückung der magnetokapazitiven Effekte in den Polykristallen. In diesem Zusammenhang ist auch interessant, dass bei den einkristallinen CdCr_2S_4 -Proben ein Annealen sowohl im Vakuum als auch in Schwefelatmosphäre die Relaxationsphänomene ober- und unterhalb von T_C unterdrückt, und dann auch bei tiefen Temperaturen keine remanente ferroelektrische Polarisation beobachtbar ist.

5.1.3.7 Austausch des Chalkogen-Ions

Obwohl die magnetokapazitiven Effekte relativ sensibel auf Details der Probenpräparation und auf die Störstellenkonzentration reagieren, scheinen sie unempfindlich gegenüber einem Austausch des Chalkogenid-Ions zu sein. Ersetzt man beispielsweise in CdCr_2S_4 die Schwefel-Ionen durch Selen (CdCr_2Se_4), so erhöht sich zwar die ferromagnetische Übergangstemperatur, das prinzipielle Verhalten entspricht jedoch dem des Schwefel-Systems [Hemberger *et al.* 2006a].

Abbildung 5.15a zeigt die temperaturabhängige Magnetisierung $M(T)$ von CdCr_2Se_4 , gemessen bei einem äußeren Feld von $H = 100$ Oe. Hier lässt sich die ferromagnetische Übergangstemperatur zu etwa $T_C \approx 125$ K ablesen. Etwa bei T_C beobachtet man nun in Abbildung 5.15b mit abnehmender Temperatur auch einen Anstieg der dielektrischen Konstante – ähnlich wie in CdCr_2S_4 –, was auf eine ähnlich starke magneto-dielektrische Kopplung in diesem zu CdCr_2S_4 eng verwandten System hinweist. Auch die typischen Relaxor-artigen Peaks in $\epsilon'(T)$ oberhalb von T_C treten hier auf und sind lediglich zu höheren Temperaturen hin verschoben, wenngleich dies in dem hier untersuchten Temperaturbereich bis 300 K nur für die kleinsten Frequenzen beobachtbar ist. Abbildung 5.15c zeigt die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Leitfähigkeit.

Der diesen Effekten überlagerte Einfluss der Leitfähigkeit σ' ist in CdCr_2Se_4 stärker als in CdCr_2S_4 , was in Abbildung 5.15c dargestellt ist. Im oberen Temperaturbereich lässt sich die

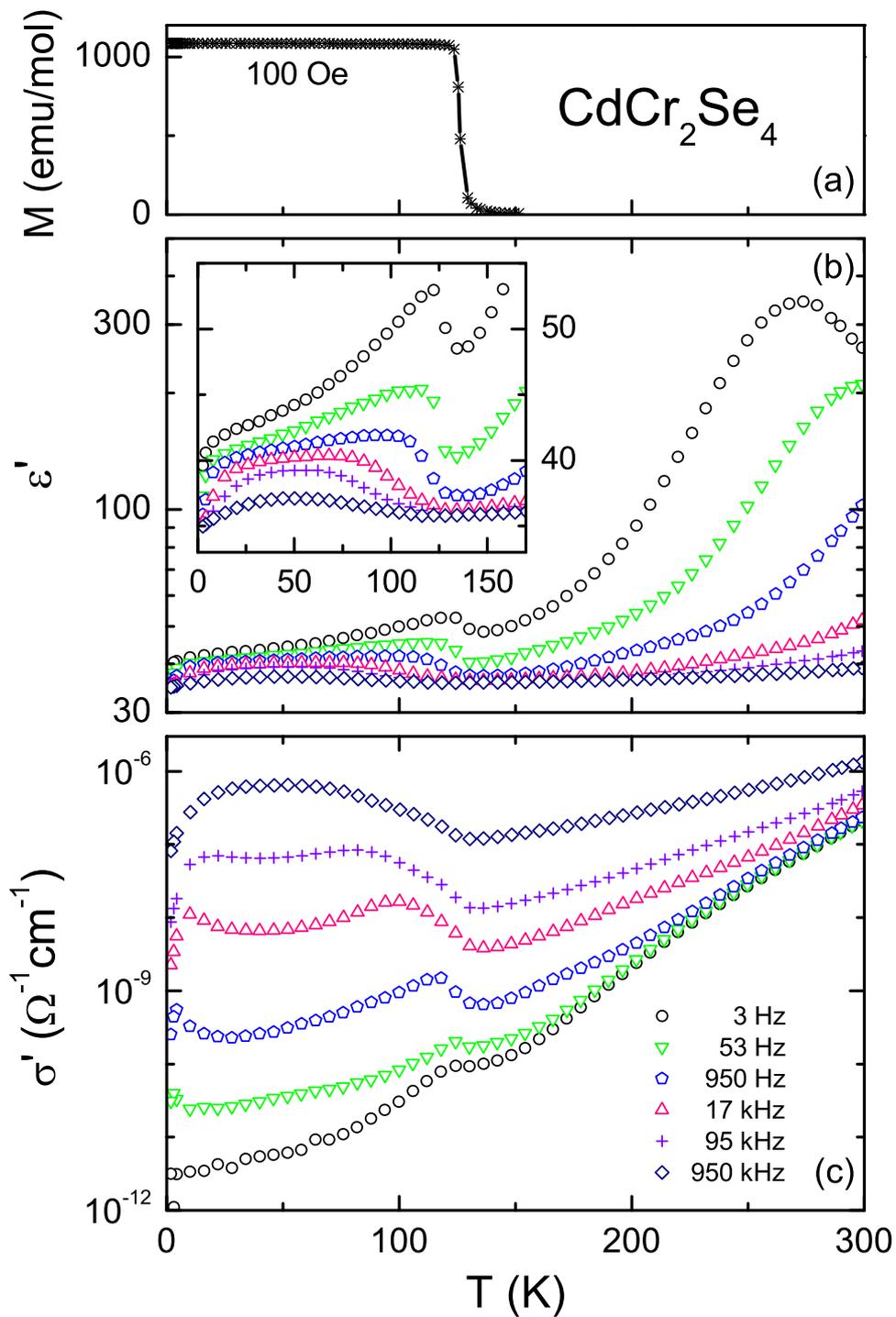


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit (a) der Magnetisierung M bei 100 Oe sowie (b) der Dielektrizitätskonstante ϵ' und (c) der Leitfähigkeit σ' von CdCr_2Se_4 bei verschiedenen Frequenzen. Der Einschub in (b) zeigt ϵ' im unteren Temperaturbereich vergrößert dargestellt. In (a) beachte man, dass die beobachtete Sättigung bei tiefen Temperaturen nicht intrinsisch ist, sondern durch Entmagnetisierungseffekte der Probe bestimmt wird (nach Hemberger *et al.* [2006a]).

DC-Leitfähigkeit wieder durch die nahezu aufeinander liegenden Kurven bei kleinen Frequenzen abschätzen. Die höherfrequenten Kurven zweigen sukzessive davon ab, was auf zusätzliche Relaxations- bzw. AC-Leitfähigkeitsbeiträge hindeutet.

5.1.4 Zusammenfassung CdCr_2S_4

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vorgestellten Ergebnisse darauf hinweisen, dass sowohl in CdCr_2S_4 als auch in CdCr_2Se_4 kanonischer Ferromagnetismus mit einem Relaxor-ferroelektrischen Zustand koexistiert, was durch ein ausgeprägtes relaxatorisches Verhalten charakterisiert ist. Beide Ordnungsparameter sind dabei stark miteinander gekoppelt und die Ordnungstemperaturen ungewöhnlich hoch. Eine starke Veränderung der dielektrischen Relaxationsdynamik, verursacht durch das Einsetzen der Magnetisierung, ist für den beobachteten starken Anstieg der dielektrischen Konstante in diesen Systemen verantwortlich. Entsprechend erklärt sich der beobachtete kolossale magnetokapazitive Effekt, indem ein externes Magnetfeld die ferromagnetischen Korrelationen verstärkt und die Relaxationsdynamik beschleunigt. Die bisherigen dielektrischen Untersuchungen können dabei keinen endgültigen Beweis für den mikroskopischen Ursprung dieses komplexen Verhaltens liefern. Kontakteffekte konnten jedoch ausgeschlossen werden, und ein dominanter Einfluss von Ladungstransport erscheint unwahrscheinlich. Ein Szenario, in dem der Relaxationsmechanismus mit der magnetischen Ordnung über Austausch-Striktion wechselwirkt, erscheint demgegenüber am plausibelsten. Für eine endgültige Erklärung der beobachteten Phänomene sind jedoch weitere systematische Studien nötig, was gegenwärtig auch in dieser Arbeitsgruppe vorgenommen wird.

5.2 HgCr_2S_4 : CMC- und CMR-Effekt

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen an dem zu CdCr_2S_4 verwandten System HgCr_2S_4 vorgestellt, das durch einen Austausch des Spinell-A-Platz-Ions aus CdCr_2S_4 hervorgeht. Die unterschiedlichen Ionengrößen ändern zunächst die Bindungslängen der Spinellstruktur, die jedoch trotzdem kubisch bleibt, wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wird.

Trotz der prinzipiell *geometrisch*-strukturellen Gleichheit erweisen sich die *magnetischen* Strukturen der beiden Systeme hingegen als recht verschieden: Während CdCr_2S_4 einen rein ferromagnetischen Phasenübergang vollzieht, zeigt HgCr_2S_4 eine komplexe magnetische Spiralstruktur [Tsurkan *et al.* 2006]. Es wird vermutet, dass derartige Spiralstrukturen große magnetokapazitive (MC-) Effekte begünstigen können [Mostovoy 2006].

5.2.1 Strukturanalyse

Wie auch CdCr_2S_4 ist HgCr_2S_4 bei Raumtemperatur ein normaler kubischer Thiospinell (siehe Kapitel 4), dessen Ionenladungen einzeln aufgeschlüsselt durch die Formel $\text{Hg}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ angegeben werden können. Die Elektronenkonfiguration der einzelnen Ionen (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 54) entspricht der von CdCr_2S_4 . Auch in HgCr_2S_4 haben somit die strukturellen A-Plätze keine magnetischen oder orbitalen Freiheitsgrade. Die Cr^{3+} -Ionen haben ebenfalls keine orbitalen Freiheitsgrade, jedoch einen Spin von $S = J = 3/2$.

In Abbildung 5.16 ist das Ergebnis von Röntgendiffraktometrie-Messungen an pulverisierten

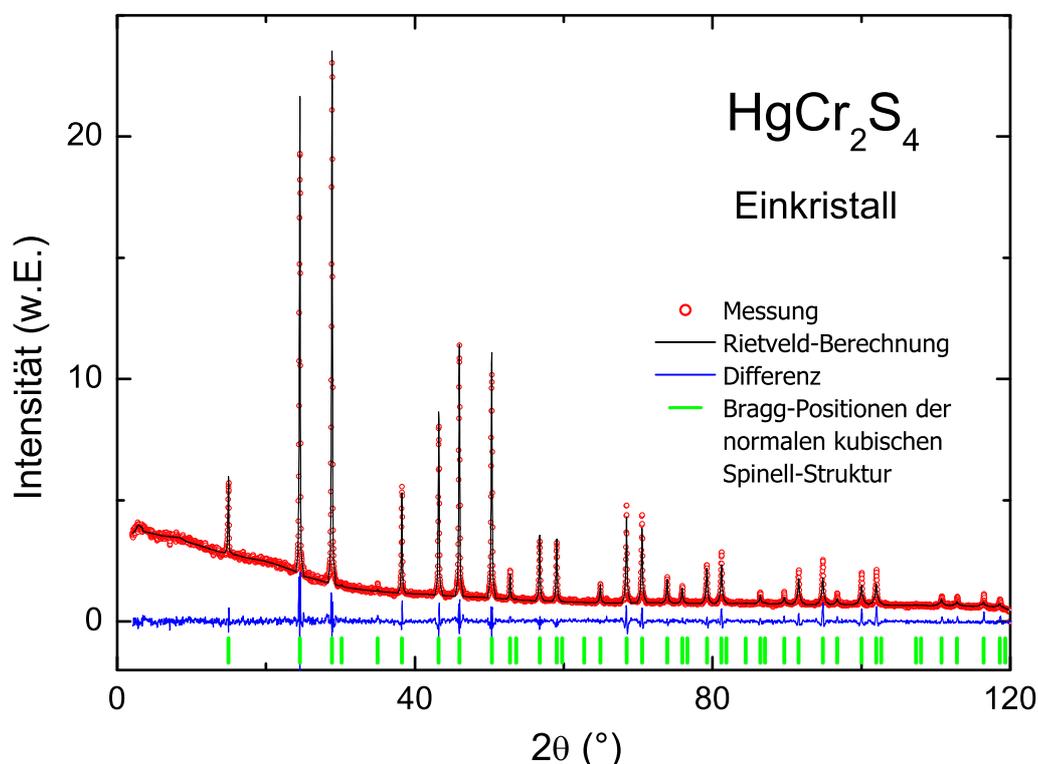


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur an gemörserten HgCr_2S_4 -Einkristallen. Gezeigt sind das gemessene Spektrum, das berechnete Rietveld-Profil der perfekten normalen kubischen Spinellstruktur und die Abweichung der Messung davon. Zur Verdeutlichung sind zudem mit senkrechten Strichen die Positionen der erwarteten Bragg-Reflexe eingetragen [Tsurkan *et al.* 2006].

HgCr₂S₄-Einkristallen bei Raumtemperatur dargestellt [Tsurkan *et al.* 2006]. Zur Auswertung (Standard-Rietveld-Analyse) wurde die normale kubische Spinell-Struktur zugrunde gelegt. Peak-Positionen und -Intensitäten von Messung und Rietveld-Berechnung stimmen dabei sehr gut überein. HgCr₂S₄ liegt demnach in perfekter normaler kubischer Spinellstruktur vor, ohne Hinweis auf Verunreinigung. Die Gitterkonstante beträgt $a = 10.256 \text{ \AA}$, und der Gitterparameter x der Schwefel-Positionen ist mit $x = 0.267$ nochmals etwas größer als bereits in CdCr₂S₄. HgCr₂S₄ zeigt außerdem im Vergleich zu den meisten anderen magnetischen Spinellen [Grimes 1972] große isotrope Temperaturfaktoren⁽⁵⁾ für jede der drei Atomsorten [Tsurkan *et al.* 2006]. Dies weist zusammen mit dem großen x -Parameter darauf hin, dass HgCr₂S₄ einer strukturellen Instabilität nahe ist.

5.2.2 Magnetische Eigenschaften und elektrische Polarisation

In Oxyspinellen konkurrieren auf den Spinell- B -Plätzen – abhängig von der Gitterkonstante – direkte *antiferromagnetische* Nächste-Nachbar-(NN-)Wechselwirkungen mit indirekten *ferromagnetischen* NN-Wechselwirkungen (über 90°-Superaustausch mit den Sauerstoffionen) [Wickham und Goodenough 1959]. Bei Chalkogenid-Spinellen ist der direkte antiferromagnetische Austausch durch den größeren Ionenabstand etwas geschwächt, so dass antiferromagnetische Superaustausch-Wechselwirkungen mit den übernächsten Nachbarn (NNN) wichtiger werden. Falls die konkurrierenden Wechselwirkungen in etwa gleich groß sind, liegt die paramagnetische Curie-temperatur nahe bei Null und man spricht von *Bindungsfrustration*. Die meisten Chalkogenid-Chrom-Spinelle sind jedoch einfache Heisenberg-Ferromagneten [van Stapele 1982]. Eine Ausnahme stellt HgCr₂S₄ dar.

Wie bereits erwähnt, tragen in HgCr₂S₄ nur die Cr³⁺-Ionen einen von Null verschiedenen Spin. Sie befinden sich auf dem von den B -Plätzen gebildeten, geometrisch frustrierten Pyrochlor-Untergitter (siehe dazu Abschnitt 4.1). Die Konkurrenz der magnetischen Austauschwechselwirkungen tritt in diesem System unmittelbar in Erscheinung, da HgCr₂S₄ beim Abkühlen verschiedene magnetische Zustände durchläuft. Messungen von Magnetisierung, Elektronenspinresonanz und spezifischer Wärme weisen von hohen Temperaturen kommend auf starke ferromagnetische Fluktuationen bei etwa 50 K hin, zeigen dann aber einen Übergang in eine antiferromagnetische Phase bei $T_N = 22 \text{ K}$ [Tsurkan *et al.* 2006].

Abbildung 5.17 zeigt die von V. Tsurkan bestimmte temperaturabhängige Magnetisierung von einkristallinem HgCr₂S₄ bei verschiedenen externen Magnetfeldern. Bei kleinen Feldern ($H \leq 1 \text{ kOe}$) steigt M unterhalb von etwa 60 K mit abnehmender Temperatur deutlich an, was in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Neutronenstreuung und optischen Messungen [Hastings und Corliss 1968, Lehmann und Harbeke 1970] auf die Ausbildung starker ferromagnetischer Korrelationen hinweist. Zu tieferen Temperaturen zeigt nun jedoch die Magnetisierung bei diesen kleinen Feldern bei etwa 30 K ein Maximum, gefolgt von einem anschließenden Abfall mit weiter abnehmender Temperatur. Dieser Abfall ist der Ausbildung eines antiferromagnetischen Zustands spiralförmiger Spinordnung zuzuordnen (siehe Abbildung 2.7 auf Seite 20), was auch mit der aus Messungen der spezifischen Wärme und der AC-Suszeptibilität ermittelten Néel-Temperatur $T_N \approx 22 \text{ K}$ vereinbar ist [Tsurkan *et al.* 2006]. Im Gegensatz dazu geben Lehmann und Harbeke [1970] den Übergang zum Antiferromagnetismus mit $T_N \approx 60 \text{ K}$ an, wobei der Grund für diese Diskrepanz bislang nicht geklärt ist.

Das beschriebene Maximum in M schiebt nun mit weiter zunehmendem äußerem Magnetfeld zu tieferen Temperaturen. Dies kann als eine Verdrängung der antiferromagnetischen Wechselwirkungen interpretiert werden, so dass schließlich bei Feldern von $H \geq 10 \text{ kOe}$ der Antiferromagne-

⁽⁵⁾Der Temperaturfaktor ist ein Maß für die Verschiebbarkeit eines Atoms.

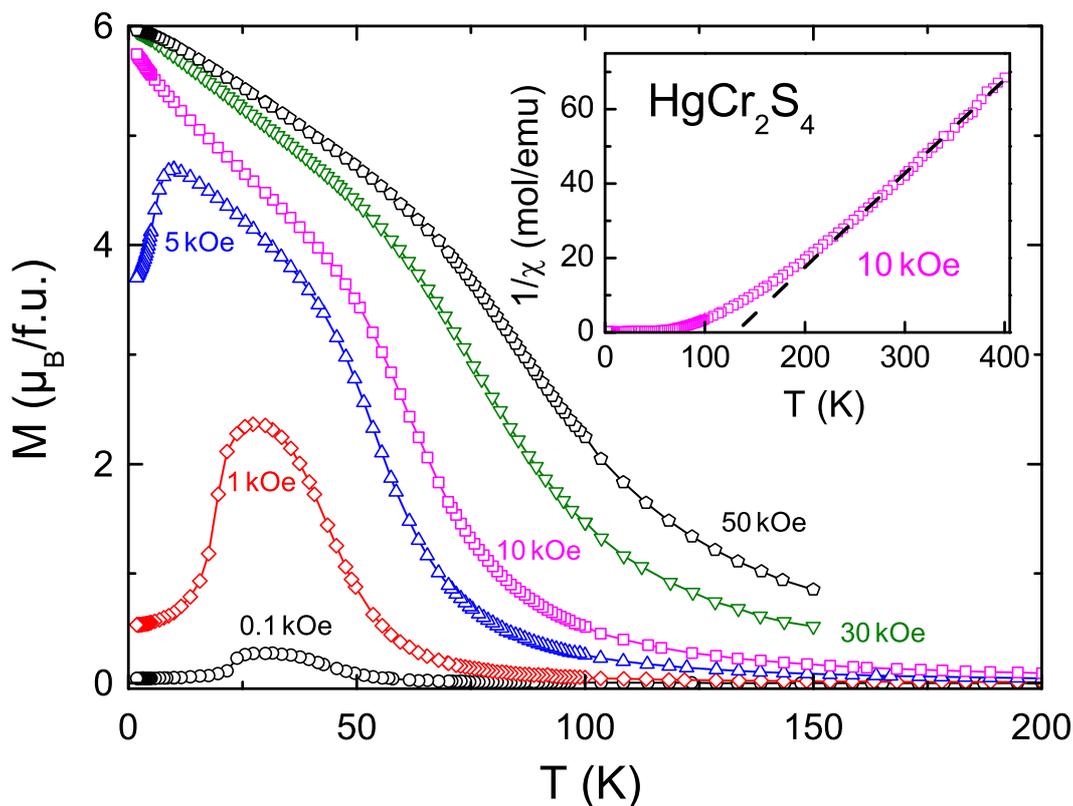


Abbildung 5.17: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M von HgCr_2S_4 bei verschiedenen Magnetfeldern. Im Einschub ist die inverse magnetische Suszeptibilität χ^{-1} aufgetragen, gemessen bei einem angelegten Feld von $H = 10 \text{ kOe}$ (nach Tsurkan *et al.* [2006]).

tismus völlig ausbleibt und das System stattdessen ferromagnetisch ordnet. Die Magnetisierung steigt dann mit abnehmender Temperatur stetig an.

Anschaulich gesprochen gewinnen gewissermaßen von den konkurrierenden (anti-)ferromagnetischen Wechselwirkungen in HgCr_2S_4 bei kleinen angelegten Magnetfeldern die Antiferromagnetischen, wohingegen das System bereits bei moderaten Feldern durch die damit verbundene Verstärkung der ferromagnetischen Korrelationen zur ferromagnetischen Ordnung getrieben wird.

Im Einschub von Abbildung 5.17 ist die Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität χ^{-1} bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 10 kOe ($\hat{=} 1 \text{ T}$) aufgetragen. Bei höheren Temperaturen verläuft die Kurve linear (gefittet mit der gestrichelten Linie), entsprechend einem Curie-Weiss-Gesetz $\chi^{-1} \sim (T - T_{\text{CW}})$ mit einer paramagnetischen Curietemperatur von $T_{\text{CW}} \approx 140 \text{ K}$. Dieser große positive Wert spiegelt die Dominanz ferromagnetischer Wechselwirkungen im magnetischen Austausch wider, wenngleich der Grundzustand komplex antiferromagnetisch ist. Ein Vergleich von T_{CW} mit der Néel-Temperatur $T_{\text{N}} = 22 \text{ K}$ ergibt einen Quotienten $f := |T_{\text{CW}}/T_{\text{N}}|$ von etwa 6.4. Üblicherweise dient dieser Quotient als Frustrationsparameter, mit Hilfe dessen ein System für $f > 10$ als stark geometrisch frustriert eingestuft wird. Angesichts des positiven Werts von T_{CW} und dessen Abhängigkeit vom angelegten Feld ist die Aussagekraft von f hier allerdings eingeschränkt. In HgCr_2S_4 scheint in erster Linie die Bindungsfrustration der konkurrierenden NN- und NNN-Wechselwirkungen für die komplexen magnetischen Eigenschaften verantwortlich zu sein [Tsurkan *et al.* 2006].

Aus der Steigung der gestrichelten Fitkurve im Einschub der Abbildung 5.17 ergibt sich ein effektives paramagnetisches Moment von $p_{\text{eff}} = 3.90 \mu_{\text{B}}$ pro Cr^{3+} -Ion, was sehr nahe am theo-

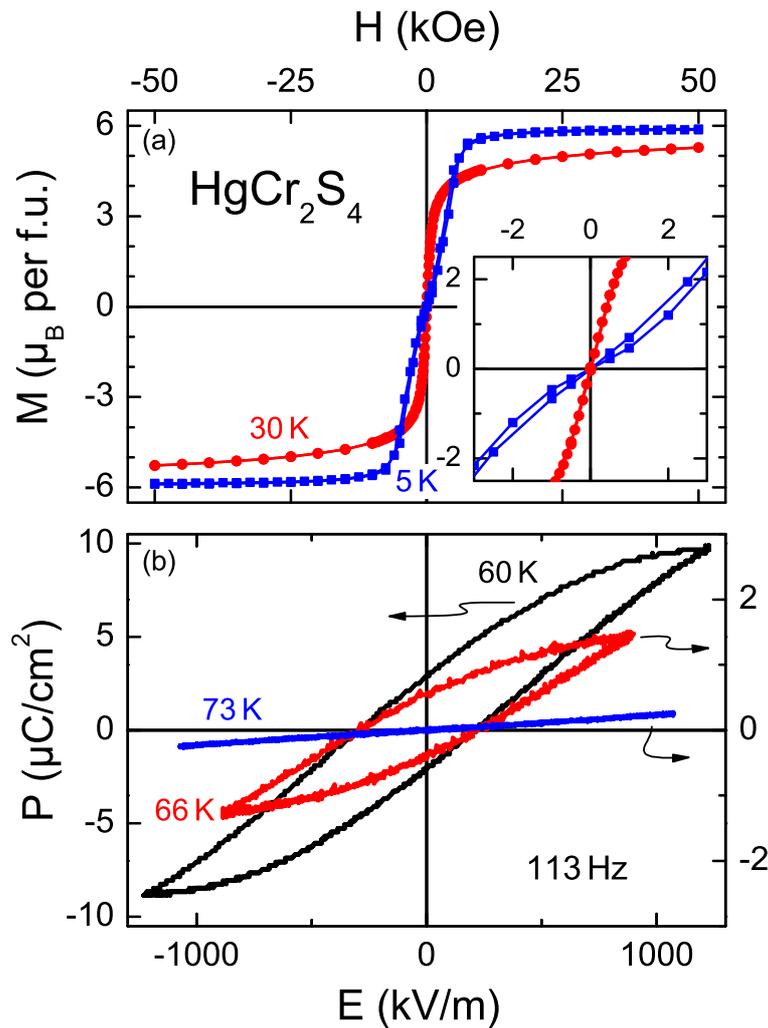


Abbildung 5.18: (a) Magnetische Hystereseschleifen bei zwei ausgewählten Temperaturen. Der Einschub vergrößert die Darstellung im Bereich kleiner Felder. (b) Dielektrische Hystereseschleifen bei drei verschiedenen Temperaturen, gemessen bei $\nu = 113$ Hz [Weber 2006].

retisch erwarteten „spin-only“-Wert von $g \cdot \sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_B$ liegt. Durch das Einsetzen der Fluktuationen beobachtet man jedoch bereits deutlich oberhalb der Übergangstemperatur zur magnetischen Ordnung starke Abweichungen von linearem Verhalten.

Abbildung 5.18 zeigt magnetische (a) und dielektrische (b) Hystereseschleifen bei verschiedenen Temperaturen. Die magnetischen Messungen wurden von V. Tsurkan durchgeführt. Die Magnetisierung $M(H)$ bei **30 K** zeigt die Charakteristik eines typischen weichen Ferromagneten mit einer nicht mehr detektierbaren remanenten Magnetisierung (siehe auch Einschub von Abbildung 5.18a) und erreicht fast das volle magnetische Moment von $6 \mu_B$, das für zwei Cr^{3+} -Ionen pro Formeleinheit erwartet wird. Bei **5 K** beobachtet man für $|H| < 5$ kOe ein stark nichtlineares Verhalten, das die komplexe magnetische Struktur widerspiegelt. Erst bei (betragslich) größeren Feldern ähnelt hier der Verlauf dem eines Ferromagneten. Dies lässt sich wie folgt erklären: Da sich das System bei 30 K oberhalb der Néel-Temperatur von 22 K befindet, wird bei der **30-Kelvin-Kurve** die Magnetisierung von den ferromagnetischen Korrelationen bestimmt. Bei der **5-Kelvin-Kurve** ist das Verhalten dagegen komplexer: Beim Durchlaufen des Nullfelds bis zu etwa ± 10 kOe antwortet das System antiferromagnetisch, bei größeren Feldern dominieren da-

gegen die ferromagnetischen Wechselwirkungen, so dass das System innerhalb eines Durchlaufs der Hystereseschleife letztlich viermal seine magnetische Ordnung ändert.

Um HgCr₂S₄ auch auf *ferroelektrische* Korrelationen zu untersuchen, wurden feldabhängige Polarisationsmessungen durchgeführt, was in Abbildung 5.18b dargestellt ist. Unterhalb von etwa 70 K bilden sich tatsächlich Hystereseschleifen in $P(E)$ aus, die mit abnehmender Temperatur ausgeprägter werden, wenngleich aufgrund der experimentell bedingten Beschränkung auf etwa 1200 kV/m keine volle Sättigung erreicht wird und auch keine klar definierte Koerzitivfeldstärke bestimmt werden kann. Dennoch deutet das hysteretische Verhalten auf ferroelektrische Korrelationen hin, wobei hier die erreichten Absolutwerte der Polarisation sogar die in CdCr₂S₄ gemessenen Werte deutlich übersteigen (siehe Abbildung 5.3 auf Seite 58). Nun haben Pintilie und Alexe [2005] darauf hingewiesen, dass $P(E)$ -Hysteresen auch nicht-intrinsischen Ursprungs sein können und stattdessen durch zwei gegeneinander geschaltete Metall-Halbleiter-Schottky-Dioden hervorgerufen werden können, falls dabei an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche z.B. aufgrund von strukturellen Fehlstellen eine hohe Konzentration an Haftstellen („traps“) vorhanden ist. In diesem Szenario ist eine Frequenzabhängigkeit der Polarisation zu erwarten, bei der mit zunehmender Frequenz die Polarisation abnimmt. Dieser Effekt tritt in HgCr₂S₄ im Bereich zwischen 1 Hz und 1 kHz tatsächlich auf, kann jedoch dem intrinsischen Relaxationsverhalten zugeschrieben werden (siehe Abschnitt 5.2.4 ab Seite 83), da die Dipole dem anregenden Feld dann nicht mehr folgen können [Glazounov und Tagantsev 1998]. Für hohe Anregungsfrequenzen müsste nach Pintilie und Alexe [2005] die Sättigung der Polarisation verschwinden, was für HgCr₂S₄ jedoch nicht erfüllt ist.

Um die Ausbildung der ferroelektrischen Ordnung zu bestätigen, wurden verschiedene pyroelektrische Messungen durchgeführt, um Informationen zur Temperaturabhängigkeit der Polarisation zu erhalten (zu den Messprinzipien siehe Abschnitt 3.3 ab Seite 45). Leider blieben diese Experimente jedoch ohne Erfolg, was auf die relativ hohe Leitfähigkeit der untersuchten Probe bei tiefen Temperaturen zurückzuführen ist.

5.2.3 CMR-Effekt

Abbildung 5.19 zeigt die temperaturabhängige Messung des spezifischen DC-Widerstands von HgCr₂S₄ in Zweipunkt- (Symbole) und Vierpunkt-Kontaktierung (Linie). Für die Vierpunkt-Messung wurde die quaderförmige Probe an ihren Stirnseiten mit Leitsilberkontakten versehen, an die eine 5-Volt-Gleichspannung angelegt wurde. Für den Spannungsabgriff wurden mit Leitsilber zwei parallele Linien auf die Probenoberseite aufgetragen.⁽⁶⁾

Zunächst seien die Messungen ohne Magnetfeld (**0 T**) betrachtet. Aufgrund der sehr kleinen Probenabmessungen (etwa 0.45 mm × 0.2 mm × 0.2 mm) konnten die Kontakte für die Vierpunkt-Messung nicht in wohldefinierter Geometrie angebracht werden, so dass die gemessenen Daten mit einem multiplikativen Faktor auf die Zweipunkt-Ergebnisse skaliert wurden, was mit guter Übereinstimmung möglich war. Diese gute Übereinstimmung belegt, dass Kontakteffekte bei den Messungen eine deutlich untergeordnete Rolle spielen, was sich wie folgt verstehen lässt: Ein Kontaktwiderstand entspricht im (DC-)Ersatzschaltbild einem zur Probe in Reihe geschalteten Widerstand, der somit nur einen *additiven* Beitrag zum gemessenen Signal liefern könnte. Dass der Kontaktwiderstand nun eine Temperaturabhängigkeit aufweisen sollte, die zufällig einer multiplikativen Skalierbarkeit beider Kurven entspräche, kann angesichts der Tatsache, dass sich die Messung über etwa sieben Widerstandsdekaden erstreckt, sicherlich ausgeschlossen wer-

⁽⁶⁾Dabei kamen folgende Messgeräte zum Einsatz: KEITHLEY 617 PROGRAMMABLE ELECTROMETER (Bereitstellung der Gleichspannung und Messung der Stromstärke), KEITHLEY 7065 HALL EFFECT CARD (Stromloser Spannungsabgriff) und KEITHLEY 182-M SENSITIVE DIGITAL VOLTMETER (Auslesen der Spannung an der HALL EFFECT CARD).

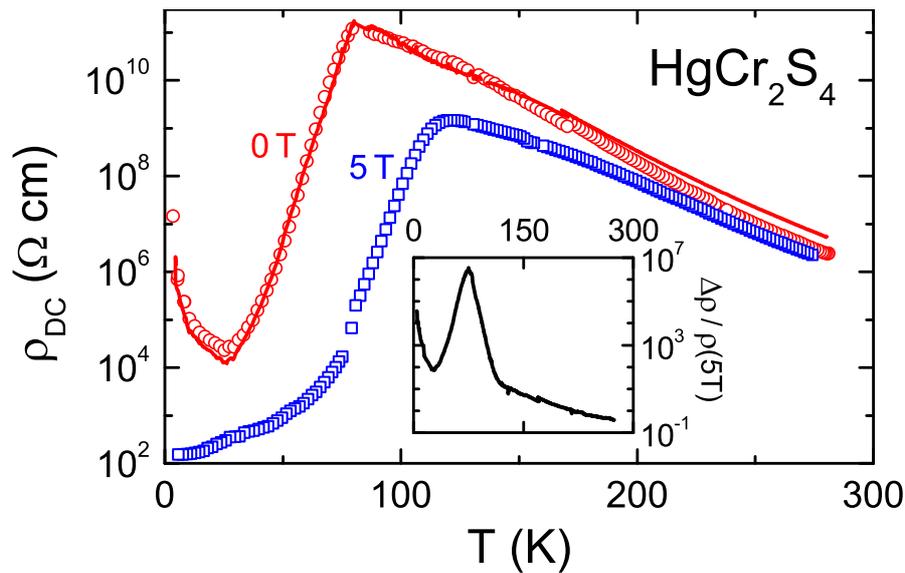


Abbildung 5.19: Temperaturabhängigkeit des spezifischen DC-Widerstands ρ_{DC} **im Nullfeld** sowie bei einem Magnetfeld von **5 T**. Die Messungen wurden sowohl in Zweipunkt- (Symbole) als auch in Vierpunkt-Kontaktierung (Linie) durchgeführt. Die Vierpunkt-Daten wurden dabei durch einen Skalierungsfaktor an die Zweipunkt-Messung angepasst. Der Einschub zeigt den relativen Unterschied der beiden Kurven bezogen auf die 5-Tesla-Messung, wobei $\Delta\rho = \rho(0T) - \rho(5T)$ ist (Abbildung nach Weber *et al.* [2006]).

den. Leider wurden jedoch bei mehreren Messungen an verschiedenen Proben zum Teil deutlich unterschiedliche Werte für den DC-Widerstand ermittelt, was zu der Vermutung führt, dass Reinheit und Defekte sowie thermische und magnetische Vorgeschichte der Proben das Messergebnis beeinflussen können.

Der spezifische Widerstand (Abbildung 5.19) zeigt nun bei etwa 80 K eine starke Anomalie, bei der das System mit abnehmender Temperatur von halbleitendem zu metallischem Verhalten wechselt. Unterhalb von etwa 25 K wird schließlich der halbleitende Zustand wiederhergestellt, wenn das System antiferromagnetisch ordnet ($T_N = 22 \text{ K}$, siehe Abschnitt 5.2.2).

Durch Anlegen eines Magnetfeldes von **5 T** verschiebt sich nun diese Anomalie auf etwa 120 K, und das metallische Verhalten bleibt bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen (4.3 K) erhalten. Aufgrund des sehr steilen Verlaufs von $\rho_{DC}(T)$ in dem Temperaturbereich $50 \sim 100 \text{ K}$ entspricht die beobachtete Verschiebung einer extrem starken Änderung des spezifischen Widerstands mit dem angelegten Magnetfeld. Der Einschub der Abbildung 5.19 zeigt diesen Magnetwiderstands-(MR-)Effekt, angegeben als relativer Unterschied der beiden Messungen mit und ohne Magnetfeld $\Delta\rho = \rho(0T) - \rho(5T)$, bezogen auf die 5-Tesla-Messung. In der Literatur wird der Ausdruck $\Delta\rho/\rho(H)$ häufig mit *MR* abgekürzt⁽⁷⁾. Falls dabei – wie im vorliegenden und auch häufiger beobachteten Fall – das Magnetfeld den Widerstand *verringert*, spricht man von *negativem MR*. Wie der Einschub der Abbildung 5.19 zeigt, ergeben sich in HgCr_2S_4 riesige Werte für *MR*(5T), die bei etwa 74 K ein Maximum von mehr als 10^6 durchlaufen.

Große Magnetwiderstands-Effekte wurden im Prinzip bereits in den 50er Jahren von van Santen und Jonker [1950] in den Philips-Forschungslaboren entdeckt. Da jedoch damals keine hohen Magnetfelder erreichbar waren, wurde der Effekt zunächst nicht in seiner vollen Tragweite erkannt. Die Entdeckung sehr großer negativer MR-Effekte in einem Perovskit-ähnlichen Manganat

⁽⁷⁾wobei jedoch auch häufig die auf das Nullfeld bezogene Definition $MR = \Delta\rho/\rho(0T)$ betrachtet wird

durch Kusters *et al.* [1989] löste schließlich starke Forschungsaktivitäten zum MR aus, und die Entdeckung „kolossaler“ Magnetwiderstände (CMR) in zahlreichen ähnlichen Systemen stellte sich als die vielleicht größte Entdeckung in der Festkörperphysik seit den Hoch- T_C -Supraleitern heraus [Chahara *et al.* 1993, von Helmolt *et al.* 1993, Jin *et al.* 1994, Ramirez 1997, Dagotto *et al.* 2001, Kim *et al.* 2002]. Als „kolossal“ werden dabei Werte für MR von mehreren Prozent-Dekaden bezeichnet (z.B. 50 ~ 60% in La_{2/3}Ba_{2/3}MnO_x [von Helmolt *et al.* 1993] und La_{1-x}Ca_xMnO_z [Chahara *et al.* 1993]). Die in HgCr₂S₄ beobachteten Werte von mehr als 10⁶ übertreffen die Werte in den meisten CMR-Manganaten deutlich, so dass hier auch auf eine ansonsten übliche Angabe in Prozent verzichtet wird. Ähnlich große Werte wurden jedoch z.B. bereits in Pr(Ca:Sr)MnO₃ gemessen [Sichelschmidt *et al.* 2001].

Bislang ist ungeklärt, was die beobachtete Anomalie bei 80 K verursacht. Die starke Verschiebung zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Magnetfeld deutet auf einen Zusammenhang zu den ferromagnetischen Korrelationen hin (siehe Abschnitt 5.2.2), jedoch scheint es sehr ungewöhnlich, dass ein Metall-Isolator-Übergang allein durch magnetische Fluktuationen verursacht werden können soll. Die Magnetfeld-induzierte Ausbildung eines vollständig geordneten ferromagnetischen Zustands bereits unterhalb von etwa 120 K führt offensichtlich zu dem beobachteten CMR. Doppelaustausch wie in den CMR-Manganaten kann im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden, da die Cr³⁺-Ionen eine halb gefüllte t_{2g} -Schale haben und somit kein energetisch gleichwertiges Orbital zum Austausch eines Elektrons mehr zur Verfügung steht. Der beobachtete CMR-Effekt in HgCr₂S₄ kommt vermutlich dadurch zustande, dass die Leitungselektronen an den durch das externe Magnetfeld ausgerichteten Spins weniger streuen. Nach Majumdar und Littlewood [1998] kann dieser Effekt bei ferromagnetischen Halbleitern mit kleinen Ladungsträger-Konzentrationen einen sehr großen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben.

5.2.4 CMC-Effekt

Abbildung 5.20 zeigt die temperaturabhängige dielektrische Konstante (a) und die Leitfähigkeit (b) in HgCr₂S₄ für verschiedene Frequenzen und $T < 150$ K. Mit abnehmender Temperatur beobachtet man in $\epsilon'(T)$ (Abbildung 5.20a) einen stufenförmigen Anstieg im Temperaturbereich 60 ~ 80 K, gefolgt von einem Abfall bei kleinen Temperaturen. Parallel dazu zeigen sich in $\sigma'(T)$ Peaks auf Höhe der Wendepunkte von $\epsilon'(T)$, die in Abbildung 5.20b durch Pfeile markiert sind. Sie sind einem frequenzunabhängigen Beitrag überlagert, der bei den niederfrequenten Kurven mit einem Maximum bei etwa 25 K abgelesen werden kann. Dieser ist in der Abbildung mit der gestrichelten Linie gekennzeichnet und kann dem DC-Ladungstransport zugeschrieben werden.

Abgesehen von der höheren DC-Leitfähigkeit entspricht dieses Verhalten dem in CdCr₂S₄ beobachteten (vergleiche Abbildung 5.4 auf Seite 60). Während jedoch in CdCr₂S₄ die Stufe in $\epsilon'(T)$ etwa einer Änderung um den Faktor fünf entspricht, steigt die dielektrische Konstante in HgCr₂S₄ um fast zwei Dekaden und erreicht Werte von etwa 2000 (!).

Wie bereits für CdCr₂S₄ beschrieben, deutet die hier beobachtete starke Frequenzabhängigkeit der Stufen- und Peak-Positionen auf einen relaxatorischen Ursprung dieses Phänomens hin. Bei Relaxationsprozessen können Stufen in $\epsilon'(T)$ und Peaks in $\sigma'(T)$ [bzw. in $\epsilon''(T) \sim \sigma'(T)/\nu$] auftreten, wenn die inverse Kreisfrequenz $1/(2\pi\nu)$ des anregenden Feldes gleich der (i.a. temperaturabhängigen) Relaxationszeit τ der relaxierenden Einheiten ist.⁽⁸⁾ Diese Relaxationsbedingung ist nun hier für eine gegebene Frequenz – wie auch bereits in CdCr₂S₄ – offensichtlich zweimal erfüllt: einmal im Bereich 40 ~ 70 K und ein weiteres Mal unterhalb von etwa 20 K.

Während die Maxima bei den tiefsten Temperaturen (unterhalb von 20 K, linke Gruppe der Pfeile in Abbildung 5.20b) ein „Einfrieren“ widerspiegeln, das qualitativ einem gewöhnlichen

⁽⁸⁾zum Verständnis des Relaxationsverhalten in temperaturabhängiger Darstellung siehe Abbildung 2.4 auf Seite 13

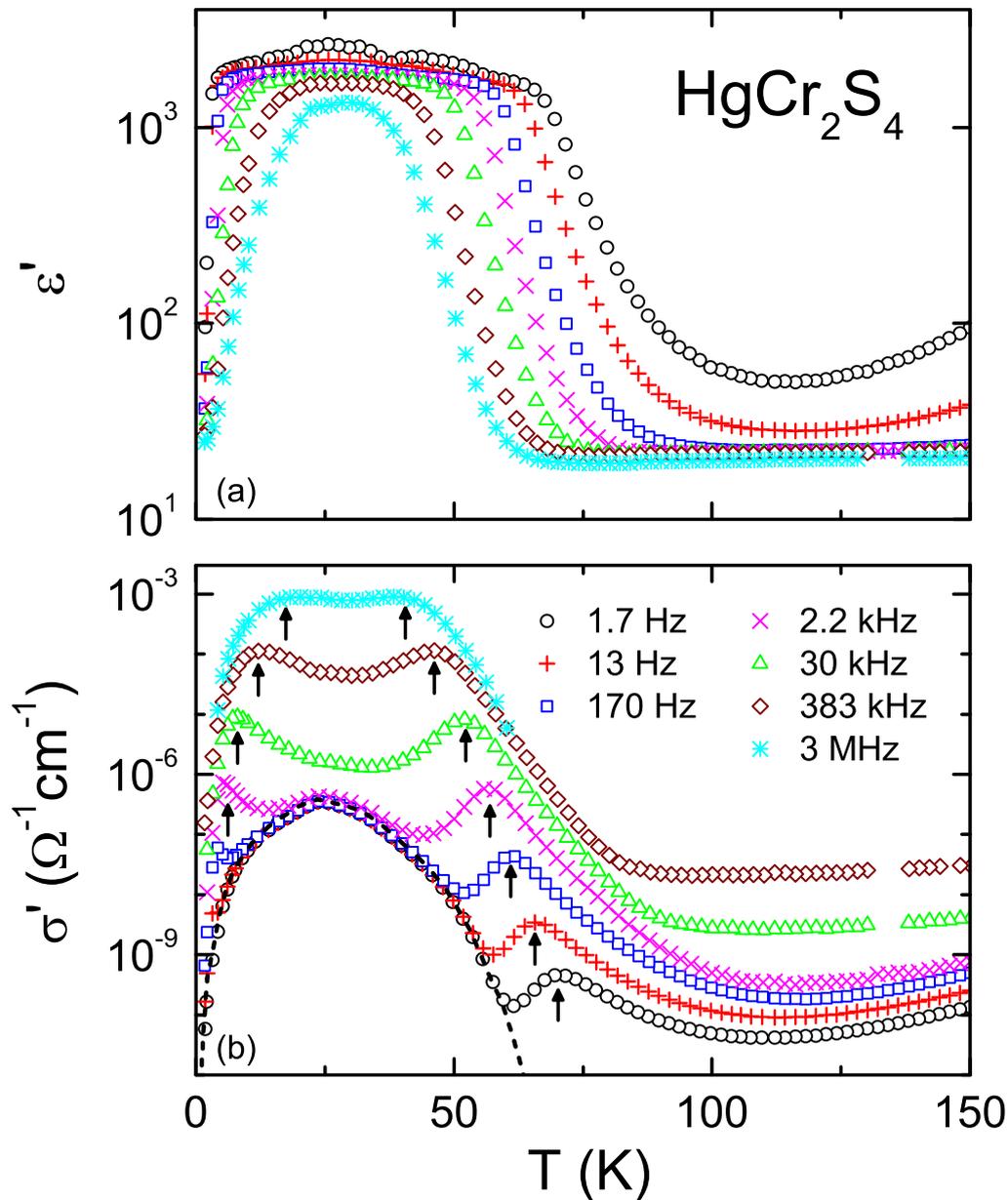


Abbildung 5.20: Temperaturabhängigkeit (a) der dielektrischen Konstante ϵ' und (b) der Leitfähigkeit $\sigma' \sim \omega\epsilon''$ von HgCr_2S_4 für verschiedene Frequenzen. Die Pfeile in (b) markieren die Positionen der Relaxationspeaks; Die gestrichelte Linie deutet den Verlauf der DC-Leitfähigkeit an.

thermodynamisch bestimmten Relaxationsverhalten entspricht, können sie im Temperaturbereich $40 \sim 70$ K (rechte Gruppe der Pfeile) analog zum Fall von CdCr_2S_4 einer Beschleunigung der Relaxationsdynamik zugeordnet werden. Es sei hier nochmals auf den ungewöhnlichen Befund hingewiesen, dass die Dynamik in diesem Temperaturbereich zu *niedrigeren* Temperaturen hin *schneller* wird (denn die Peaks liegen mit zunehmender Frequenz bei niedrigeren Temperaturen). Diese Zunahme der relaxatorischen Mobilität führt dann zu dem steilen Anstieg in der dielektrischen Konstante (Abbildung 5.20a) unterhalb von etwa $60 \sim 80$ K.

Für eine genauere Untersuchung der Relaxationen ist in Abbildung 5.21 die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Antwort bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von 82 K dargestellt.

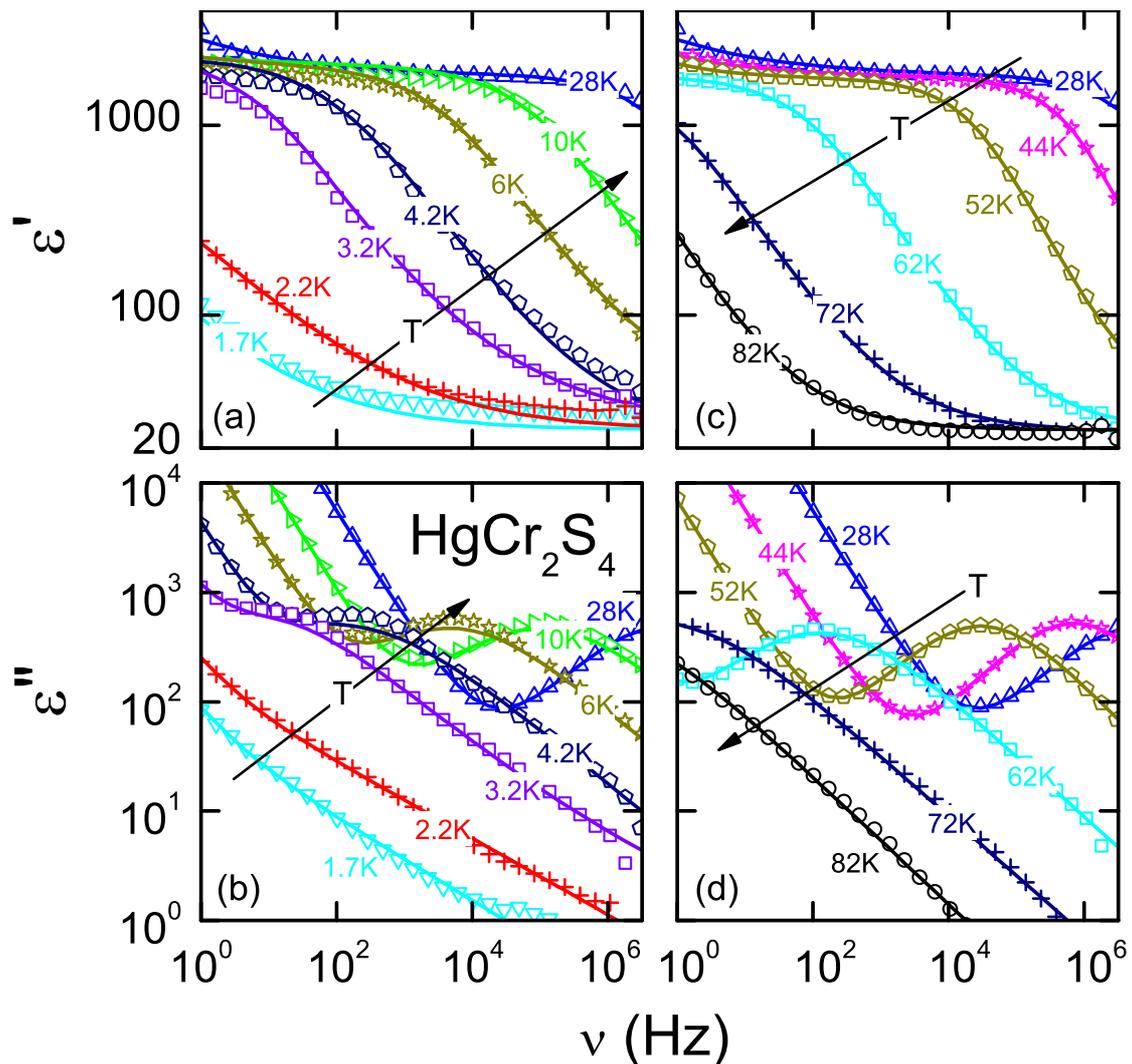


Abbildung 5.21: Frequenzabhängigkeit (a,c) der dielektrischen Konstante ε' und (b,d) des dielektrischen Verlusts ε'' von HgCr_2S_4 bei ausgewählten Temperaturen $T \leq 82$ K. Die Linien zeigen die zugehörigen Fits, die von S. Weber durchgeführt wurden [Weber 2006].

Bei $T \leq 28$ K (Abbildungen 5.21a und 5.21b) beobachtet man gewöhnliches relaxatorisches Verhalten: Mit zunehmender Frequenz nimmt die dielektrische Konstante $\varepsilon'(\nu)$ stufenförmig ab, was von einem Maximum im dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\nu)$ begleitet wird. Da die Frequenzpositionen dieser Peaks via $\nu_P \approx 1/(2\pi\tau)$ indirekt proportional zu den zugehörigen Relaxationszeiten τ sind, spiegelt deren Verschiebung zu kleinen Frequenzen mit abnehmender Temperatur die Verlangsamung der Relaxationsdynamik wider, wie es für thermisch aktivierte Prozesse erwartet wird. Die Abweichungen bei kleinen Frequenzen von einer einfachen Stufenfunktion bzw. einem einfachen Peak kann Beiträgen von Ladungstransport zugeschrieben werden.

Abbildungen 5.21c und 5.21d zeigen nun den Temperaturbereich oberhalb von 28 K, in dem sich die Relaxationen anders verhalten: Auch hier werden Stufen in $\varepsilon'(\nu)$ und Peaks in $\varepsilon''(\nu)$ beobachtet, jedoch schieben diese mit abnehmender Temperatur zu höheren Frequenzen. Die dipolare Relaxationsrate nimmt hier mit *abnehmender* Temperatur *zu*. Dies legt die Vermutung nahe, dass die beobachteten ferromagnetischen Korrelationen bei etwa 60 K zu einer Beschleunigung der Relaxationsdynamik führen. Transformiert in die temperaturabhängige Darstellung

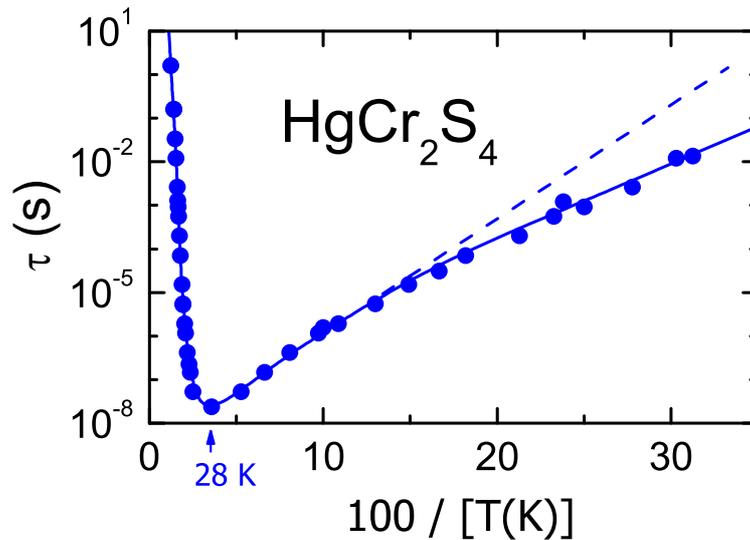


Abbildung 5.22: Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeit von HgCr_2S_4 . Die Linie dient dabei der Blickführung. Die gestrichelte Linie entspricht thermisch aktiviertem Verhalten mit einer Energiebarriere von $E_B = 5.1$ meV.

führt dies dann zu dem beobachteten starken Anstieg in $\epsilon'(T)$ im Bereich $60 \sim 80$ K.

Für eine quantitative Auswertung der Ergebnisse in Abbildung 5.21 wurden die Spektren mit einer Cole-Davidson-Funktion und dem UDR-Modell gefittet. Die Cole-Davidson-Funktion dient der Beschreibung der Relaxation (siehe Gleichung (2.13) auf Seite 11). Das UDR-Modell berücksichtigt AC- und DC-Leitfähigkeit und kann hier den beobachteten Anstieg in $\epsilon'' \sim \sigma'/\nu$ bei kleinen Frequenzen gut anpassen (siehe Abschnitt 2.1.6). Die Fitkurven sind in Abbildung 5.21 über den gemessenen Datenpunkten als Linien dargestellt. Wie man sieht, lassen sich die Spektren sehr gut mit dem einfachen für die Fits zugrunde gelegten Modell beschreiben. Gefittet wurde dabei – wie bereits für CdCr_2S_4 in Abschnitt 5.1.3 genauer erläutert – nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Das wichtigste Ergebnis dieser Fits ist die quantitative Information über den temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationszeit $\tau(T)$, der in Abbildung 5.22 in Arrhenius-Darstellung gezeigt ist. Die aus den Fits evaluierten Daten wurden dabei ergänzt durch ein Ablesen der Peak-Positionen aus den temperaturabhängigen Graphen (siehe Pfeile in Abbildung 5.20b). Im Temperaturbereich zwischen etwa 80 K und 28 K (linker Teil der Abbildung 5.22) fällt die Relaxationszeit τ mit abnehmender Temperatur um etwa acht Größenordnungen (!) ab. Etwa gleichzeitig entwickelt sich bei diesen Temperaturen die ferromagnetische Ordnung, wie an dem Ansteigen der Magnetisierung erkennbar ist (siehe Abbildung 5.17 auf Seite 79). In diesem Temperaturbereich ist die Relaxationsrate also offensichtlich von den magnetischen Korrelationen bestimmt und nicht von der Temperatur.

Nach Erreichen eines Minimums bei 28 K ($100/T \approx 3.6 \text{ K}^{-1}$) steigt τ mit abnehmender Temperatur wieder an, was bedeutet, dass schließlich die thermische Energie wieder der dominierende Faktor wird. In diesem Temperaturbereich $T < 28$ K kann die Relaxationszeit zunächst durch thermisch aktiviertes Verhalten beschrieben werden (in der Abbildung durch die gestrichelte Linie dargestellt), wobei sich eine Energiebarriere von etwa 5.1 meV bei einer unrealistisch kleinen Anklapffrequenz von $\nu_0 = 1/(2\pi\tau_0) \approx 3 \cdot 10^7$ Hz ergibt. Mit weiter abnehmender Temperatur weicht $\tau(T)$ zunehmend von dem thermisch aktivierten Verhalten ab. Dies lässt vermuten, dass hier andere Mechanismen wie z.B. Tunnelprozesse eine Rolle spielen.

Magnetokapazitive Kopplung

Der temperaturabhängige Verlauf der Magnetisierung (siehe Abbildung 5.17 auf Seite 79) hat gezeigt, dass in HgCr_2S_4 die beobachteten ferromagnetischen Korrelationen bereits durch moderate äußere Magnetfelder deutlich verstärkt werden und bereits Felder von 1 T ausreichen, um das System zu ferromagnetischer Ordnung bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen zu treiben. Der im vorherigen Abschnitt diskutierte vermutete Zusammenhang der dielektrischen Anomalie im Temperaturbereich $60 \sim 80$ K mit den ferromagnetischen Korrelationen bei etwa 60 K lässt dementsprechend einen großen magnetokapazitiven Effekt erwarten.

Der Einfluss externer Magnetfelder auf die dielektrische Antwort ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit (a) der dielektrischen Konstante ϵ' und (b) der Leitfähigkeit σ' von HgCr_2S_4 für zwei ausgewählte Frequenzen sowie mit und ohne externes Magnetfeld. Die Ergebnisse *ohne* äußeres Magnetfeld wurden bereits in Abbildung 5.20 auf Seite 84 vorgestellt. Bei einem externen Magnetfeld von $H = 5$ T ergibt sich nun ein recht kompliziertes Verhalten, das bisher nicht vollständig geklärt ist. In erster Linie beobachtet man eine deutliche Verschiebung der Anomalie, die ohne Feld im Bereich $60 \sim 80$ K auftritt, zu höheren Temperaturen. Dies zeigt sich sowohl in der dielektrischen Konstante (Abbildung 5.23a) als auch sehr deutlich an den zugehörigen Peaks in der Leitfähigkeit (Abbildung 5.23b). Dies bestätigt analog zum Fall von CdCr_2S_4 auch für HgCr_2S_4 den vermuteten großen Einfluss der ferromagnetischen Korrelationen (hier verstärkt durch das angelegte Magnetfeld) auf die Relaxationsdynamik des Systems.

Neben der soeben diskutierten Verschiebung der Anomalie beobachtet man jedoch noch weitere, komplexere Veränderungen durch das angelegte Magnetfeld. Die nochmals vergrößerten Werte in ϵ' (siehe Abbildung 5.23a) von mehr als 10^4 im Bereich zwischen etwa 10 K und 80 K sind auf AC-Leitfähigkeitseffekte zurückzuführen, da sie eine starke Frequenzabhängigkeit mit einer Divergenz zu kleinen Frequenzen aufweisen (was hier nicht gezeigt ist)⁽⁹⁾. Zwischen diesem AC-Leitfähigkeitsbeitrag und der Anomalie, die nun im Feld bei etwa $100 \sim 140$ K beobachtet wird, kommt nun im Magnetfeld noch eine weitere Stufe in $\epsilon'(T)$ zum Vorschein (bei etwa $80 \sim 100$ K), der jedoch bislang keine physikalische Erklärung zugeordnet werden konnte. Während bei der **170-Hertz-Kurve** bei noch weiter abnehmender Temperatur schließlich (wie auch im Nullfeld) wieder die temperaturbedingte Verlangsamung der Relaxationsdynamik „gewinnt“, bleiben bei der **30-kHz-Kurve** die hohen Werte von ϵ' bis zu den niedrigsten untersuchten Temperaturen (2.5 K) erhalten. Eventuell spielen hier Tunnelprozesse eine Rolle, die ein gänzlich „Einfrieren“ der Relaxationsdynamik verhindern könnten.

Der Einschub der Abbildung 5.23a zeigt die resultierende Magnetokapazität für die beiden dargestellten Frequenzen bei 5 T, ausgedrückt durch die Abweichung der dielektrischen Konstante im Feld von den Daten ohne Feld und auf $\epsilon'(H=0 \text{ T})$ normiert: $MC(5\text{T}) = [\epsilon'(5\text{T}) - \epsilon'(0\text{T})] / \epsilon'(0\text{T})$. Wie in der Abbildung zu sehen, erreicht der MC-Effekt in HgCr_2S_4 bei den gezeigten Frequenzen und 5 T Werte von mehr als 100 (bei der 30-kHz-Kurve ist im Maximum etwa $MC \approx 120$), wobei man beachte, dass hier auf eine Angabe in Prozent verzichtet wurde. Der CMC-Effekt in HgCr_2S_4 ist damit nochmals deutlich „kolossaler“ als bereits in CdCr_2S_4 , wo der bis dahin größte je in einem Material beobachtete CMC-Effekt gefunden wurde (siehe Abbildung 5.8 auf Seite 66).

In der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 5.23b) beobachtet man bei dem angelegten Magnetfeld von 5 T im Vergleich zur Messung im Nullfeld im gesamten gezeigten Temperaturbereich stark vergrößerte Werte. Diese erklären sich zum einen daraus, dass die beobachtete Anomalie wie bereits erwähnt zu höheren Temperaturen schiebt. Zum anderen hat jedoch natürlich auch der

⁽⁹⁾Bei einer Frequenz von $\nu = 1.7$ Hz werden beispielsweise bereits Werte von $\epsilon' > 10^7$ gemessen.

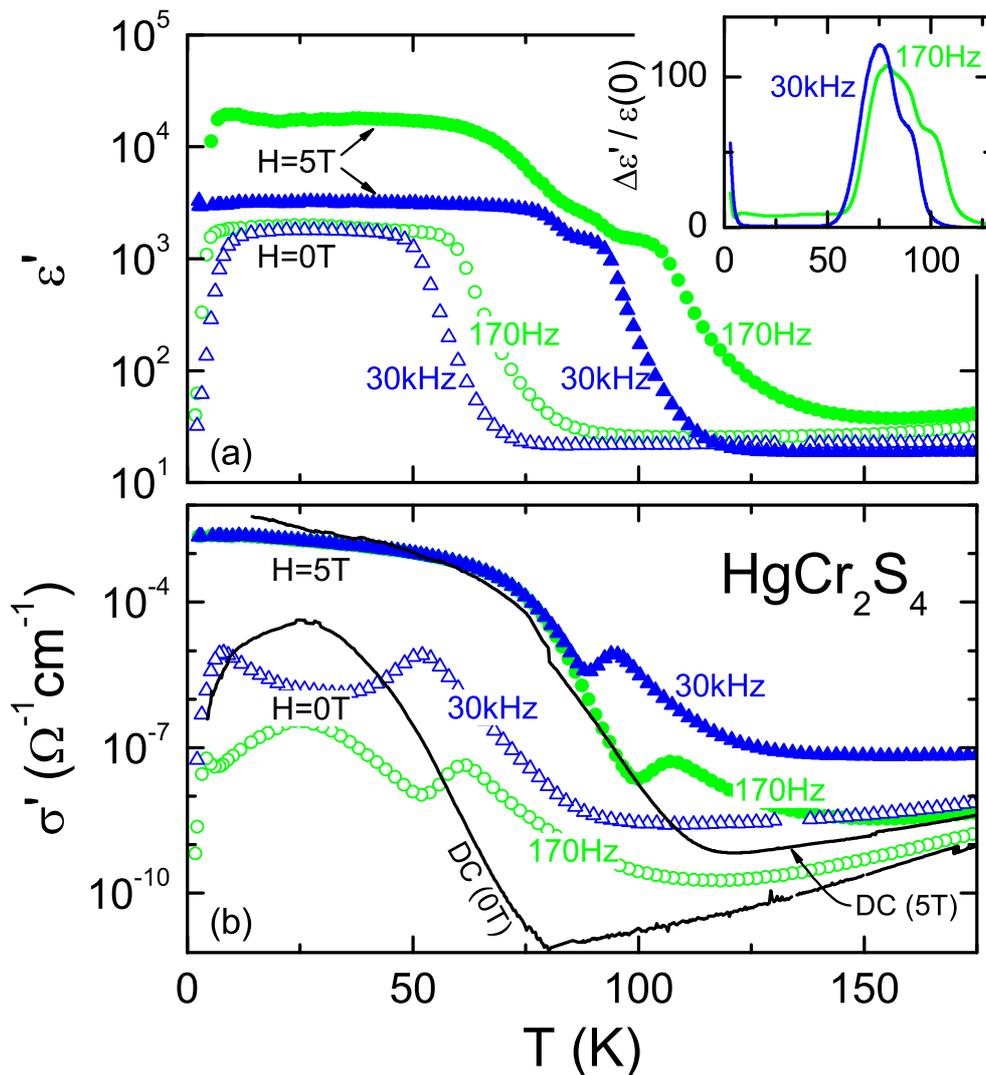


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit (a) der dielektrischen Konstante ϵ' und (b) der Leitfähigkeit $\sigma' \sim \omega\epsilon''$ von HgCr_2S_4 für zwei ausgewählte Frequenzen bei einem äußeren Magnetfeld von 5 T sowie im Nullfeld. Im Einschub ist der resultierende MC-Effekt für die gezeigten Frequenzen dargestellt, ausgedrückt durch $\Delta\epsilon' = \epsilon'(5\text{T}) - \epsilon'(0\text{T})$ relativ zu $\epsilon'(0\text{T})$. In (b) sind zum Vergleich die beiden DC-Widerstands-Messungen aus Abbildung 5.19 (Seite 82) mit eingetragen.

ausgeprägte CMR-Effekt großen Einfluss auf den Verlauf der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 5.19 auf Seite 82). Die bereits gezeigten Messungen des spezifischen DC-Widerstands bei 0 T und 5 T (siehe Abbildung 5.19) sind hier – in die DC-Leitfähigkeit umgerechnet – als Linien mit in die Abbildung eingetragen.

Man beobachtet im unteren Temperaturbereich bis unterhalb von etwa 90 K (**30-kHz-Kurve**) bzw. 100 K (**170-Hz-Kurve**) in etwa eine Übereinstimmung der dielektrischen 5-Tesla-Kurven mit der DC-5-Tesla-Kurve. Im Bereich der Peaks bei etwa 100 K liegt die DC-Messung dagegen deutlich unterhalb der dielektrischen Kurven. Dies bestätigt, dass die Peaks die relaxatorische Anomalie widerspiegeln und die starke Zunahme von σ' unterhalb von etwa 100 K durch die vom CMR-Effekt vergrößerte DC-Leitfähigkeit verursacht wird, die in diesem Temperaturbereich das beobachtete Verhalten dominiert.

Bei den Daten ohne Magnetfeld scheinen sich im Temperaturbereich unterhalb von etwa 60 K

die DC-Messung und die dielektrischen Kurven zunächst zu widersprechen, da hier die Leitfähigkeit der **170-Hertz-Kurve** kleiner ist als bei der DC-Leitfähigkeitsmessung. Die aus der dielektrischen Spektroskopie ermittelte DC-Leitfähigkeit wird dabei im Bereich $10 \sim 50$ K sehr gut durch die **170-Hertz-Kurve** angenähert, da hier alle niederfrequenten Messungen mit der 170-Hertz-Kurve übereinstimmen (hier nicht gezeigt). Diese Diskrepanz zwischen der DC-Leitfähigkeit aus der dielektrischen Messung und der aus der DC-Messung hängt vermutlich mit einer zwischenzeitlichen Änderung der Probe zusammen. Auch die magnetische Vorgeschichte der Probe kann hier eine Rolle spielen, da die Probe in der Zwischenzeit hohen externen Magnetfeldern ausgesetzt wurde ($H \gtrsim 10$ T). Selbst ein Heizen der Probe deutlich über die Ordnungstemperatur hinaus konnte jedoch die geringe DC-Leitfähigkeit der gezeigten dielektrischen Messung nicht wiederherstellen. Die beobachteten Anomalie-Peaks bei etwa $50 \sim 60$ K zeigen sich hingegen von einer Änderung der Probe nahezu unbeeinflusst.

Es sei betont, dass die DC-Leitfähigkeit σ_{DC} und die Dielektrizitätskonstante ϵ' zwei unabhängige Größen sind. Eine Anomalie in einer dieser Größen hat nicht notwendigerweise eine Anomalie in der anderen Größe zur Folge. Die Dielektrizitätskonstante ist zwar über die Kramers-Kronig-Relationen (Gleichungen (2.10) auf Seite 10) mit der Leitfähigkeit verknüpft, jedoch kann nur eine AC-Leitfähigkeit – z.B. hervorgerufen durch Hüpfleitung lokalisierter Ladungsträger [Long 1982, Elliott 1987] – zur dielektrischen Konstante beitragen, nicht aber die DC-Leitfähigkeit.

Abbildung 5.24 zeigt die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Antwort bei 120 K, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldern zwischen 0 und 5 T. Man beobachtet in der dielektrischen Konstante (Abbildung 5.24a) jeweils eine Stufe, die zu höheren Frequenzen hin abfällt, mit zugehörigem Verlustpeak in Abbildung 5.24b, typisch für einen Relaxationsprozess. Durch das Magnetfeld wird dieser Relaxationsprozess zu höheren Frequenzen geschoben. Die gemessenen Daten (Symbole) wurden jeweils mit einer Cole-Davidson-Funktion zur Beschreibung der Relaxation (siehe Gleichung (2.13) auf Seite 11) sowie einem Leitfähigkeitsterm (UDR-Modell, siehe Gleichungen (2.20) auf Seite 15) gefittet und sind in der Abbildung als Linien über die Daten gelegt. Der UDR-Term dient der Beschreibung des bei den höheren Feldern beobachteten Anstiegs in $\epsilon'' \sim \sigma'/\nu$ bei kleinen Frequenzen.

Die aus den Fits gewonnene Information über die Feldabhängigkeit der Relaxationszeit τ ist im Einschub der Abbildung 5.24b dargestellt. Mit zunehmendem Feld beobachtet man die deutliche Abnahme von τ , was der Beschleunigung der Relaxation entspricht. In der Temperaturabhängigkeit macht sich diese Beschleunigung durch ein Schieben der Anomalie in $\epsilon'(T)$ zu höheren Temperaturen bemerkbar (siehe Abbildung 5.23).

Der Einschub in Abbildung 5.24a zeigt die feldabhängige Auftragung der dielektrischen Konstante desselben Datensatzes bei drei ausgewählten Frequenzen. Man erkennt den starken Anstieg von ϵ' mit zunehmendem Magnetfeld, wobei sich eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz zeigt.

Auf die Unabhängigkeit der dielektrischen Konstante von der DC-Leitfähigkeit wurde bereits hingewiesen. Abbildung 5.24a gibt nun einen Beweis, dass der beobachtete kolossale magnetokapazitive Effekt auch nicht durch einen AC-Leitfähigkeitsbeitrag erklärt werden kann: Wie bereits erwähnt, folgt die AC-Leitfähigkeit nach dem UDR-Modell (siehe Gleichungen (2.20) auf Seite 15) einem Potenzgesetz $\sigma' \sim \nu^s$ mit einem Exponenten $s < 1$. Für den Imaginärteil $\sigma''(\nu)$ folgt ebenso $\sigma'' \sim \nu^s$, und via $\epsilon' \sim \sigma''/\nu$ führt dies zu einer Divergenz von $\epsilon'(\nu)$ bei kleinen Frequenzen. Die beobachtete Sättigung von $\epsilon'(\nu)$ in Abbildung 5.24a bei einem Wert von etwa 2000 für kleine Frequenzen und große Magnetfelder schließt somit AC-Leitfähigkeitseffekte als Ursprung des CMC-Effekts aus.

Mögliche Erklärungen für das beobachtete gleichzeitige Auftreten des starken Abfalls im spezifischen DC-Widerstand (siehe Abbildung 5.19 auf Seite 82) und dem anomalen Anstieg der Di-

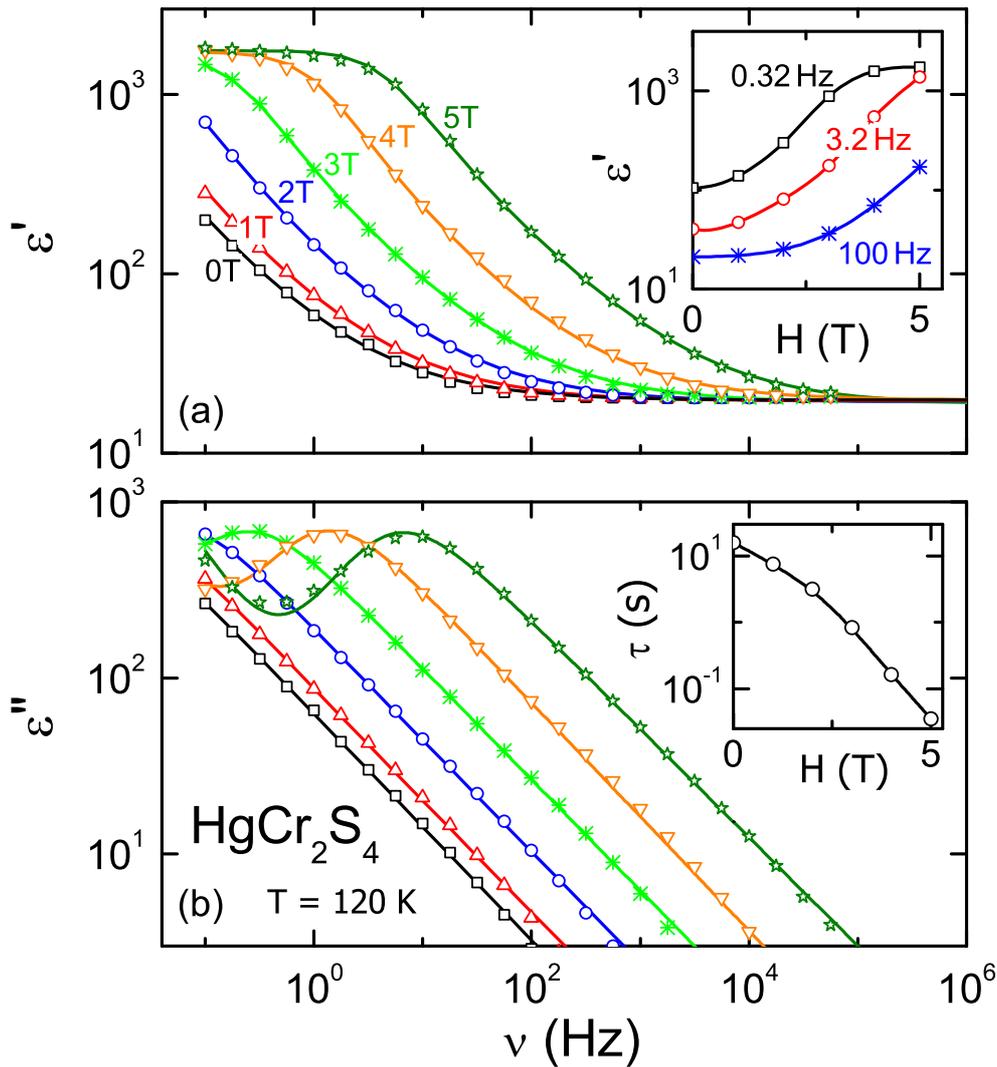


Abbildung 5.24: Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante (a) und des dielektrischen Verlusts (b) von HgCr_2S_4 bei 120 K, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Linien sind Fits, wie in Abbildung 5.21 (Seite 85) beschrieben. Der Einschub in (a) zeigt die feldabhängige Auftragung von ϵ' aus demselben Datensatz bei drei ausgewählten Frequenzen. Im Inset von (b) ist die Relaxationszeit τ aus den Fits (ebenfalls bei 120 K) als Funktion des Magnetfeldes aufgetragen.

elektrizitätskonstante mit abnehmender Temperatur im Bereich $60 \sim 80$ K (siehe Abbildung 5.20 auf Seite 84) liefern theoretische Überlegungen zum Metall-Isolator-(MI-)Übergang. Bei der Annäherung an den MI-Übergang von der isolierenden Seite wird eine kritische Teilchendichte n_c erreicht, bei der der Übergang eintritt und der spezifische DC-Widerstand wieder zu fallen beginnt [Castner 1980]. Der gleichzeitige starke Anstieg von ϵ' kann z.B. mit Hilfe der Clausius-Mosotti-Beziehung erklärt werden, die den Zusammenhang zwischen der dielektrischen Konstante ϵ' und der elektronischen Polarisierbarkeit α beschreibt⁽¹⁰⁾, wenn n die Anzahldichte der Teilchen ist:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0} \quad \text{bzw.} \quad \epsilon' = \frac{3\epsilon_0 + 2n\alpha}{3\epsilon_0 - n\alpha}.$$

⁽¹⁰⁾für Kristallstrukturen, für die das lokale Feld E durch die sogenannte Lorentz-Beziehung gegeben ist [Kittel 1999]

Man erkennt eine Divergenz von ε' , wenn sich das Teilchenvolumen $V = 1/n$ einem kritischen Teilchenvolumen $V_c = \alpha/(3\varepsilon_0)$ annähert. Dies ist die sogenannte Polarisationskatastrophe, auch Clausius-Mosotti-Katastrophe genannt [Böttcher 1973]. Auch wenn im Fall von HgCr_2S_4 das tatsächliche Erreichen des kritischen Volumens V_c theoretisch möglich ist, scheint es doch eher unwahrscheinlich [Castner 1980, Böttcher 1973].

Auch andere theoretische Überlegungen [Castner 1980, Aebischer *et al.* 2001] lassen einen Anstieg von ε' am Metall-Isolator-Übergang erwarten. Solch ein Verhalten wurde auch in einigen dotierten Halbleitern beobachtet [Castner 1980, Hess *et al.* 1982], jedoch sind dies rein elektronische Beiträge zu ε' , die demnach in dem hier untersuchten Frequenzbereich keine Dispersion aufweisen sollten. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das Elektronensystem indirekt über eine Kopplung an atomare Verschiebungen zur Polarisation beitragen kann, wie beispielsweise in Monceau *et al.* [2001] und Starešinić *et al.* [2006] diskutiert wird.

Kontakteffekte

Wie bereits im Abschnitt für CdCr_2S_4 beschrieben (Seite 69f), können in der dielektrischen Spektroskopie beobachtete relaxatorische Phänomene prinzipiell auch von Maxwell-Wagner-Polarisationsmechanismen stammen (siehe Abschnitt 2.1.5). Diese repräsentieren dann keine intrinsischen „bulk“-Eigenschaften des Probenmaterials, sondern werden beispielsweise vom Metall-Halbleiter-Kontakt oder durch eine Abweichung der Stöchiometrie an der Probenoberfläche als Elektrodennpolarisation erzeugt.

Um eventuelle Kontakteffekte im vorliegenden Fall von HgCr_2S_4 zu identifizieren, wurden die Proben mit unterschiedlichen Kontaktierungen gemessen.

Abbildung 5.25 zeigt die dielektrische Antwort eines HgCr_2S_4 -Einkristalls bei verschiedenen Kontaktierungen und ausgewählten Frequenzen. Dabei wurden die Messungen nacheinander mit Kontakten aus Leitsilber (LS1), gesputtertem Gold (Au) und nochmals mit Leitsilber (LS2) durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 5.1.3.4 ausgeführt, sind für die unterschiedlichen Kontaktierungen aufgrund verschiedener Benetzungen auch unterschiedliche Ausbildungen der Schottky-Barrieren an den Metall-Halbleiter-Kontaktflächen zu erwarten, so dass sich im Fall dominierender Kontakteffekte unterschiedliche Einflüsse auf die gemessene dielektrische Antwort ergeben.

In dem bei den bisherigen Darstellungen nicht gezeigten Temperaturbereich oberhalb von 150 K ist sowohl in ε' als auch in σ' eine starke Abhängigkeit von der Kontaktierung festzustellen. In diesem Bereich sind die hohen Werte von ε' nicht-intrinsisch. Hier zeigt der Verlauf insbesondere der LS1-Messung die Signatur einer Maxwell-Wagner-Relaxation, bei der die Stufe in $\varepsilon'(T)$ und der dazugehörige Peak in $\sigma'(T)$ mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen geschoben werden (siehe Abschnitt 2.1.5). Wie in Abschnitt 2.1.6 beschrieben, wird die Kontakt-Kapazität bei hohen Frequenzen kurzgeschlossen, wodurch in diesem Bereich bei niedrigeren Temperaturen oder höheren Frequenzen das intrinsische Verhalten der Probe dominiert, während bei den hohen Temperaturen der Kontakt überwiegt.

Anders verhält es sich im Temperaturbereich unterhalb von 150 K: Beim Vergleich von LS1- und Au-Messung zeigt sich, dass sich die DC-Leitfähigkeit bei etwa 25 K (erkennbar an den übereinstimmenden niederfrequenten Kurven) um etwa vier Dekaden erhöht (siehe Abbildung 5.25b), während sich im Temperaturbereich des anomalen Anstiegs die dielektrische Konstante unverändert zeigt (Abbildung 5.25a). Der Vergleich der Leitfähigkeiten σ' (Abbildung 5.25b) dieser beiden Messungen mit der LS2-Messung zeigt, dass sich die Probe zwischen der ersten Leitsilberkontaktierung und der Kontaktierung mit gesputtertem Gold verändert haben muss, denn die DC-Leitfähigkeit bleibt zwischen Au- und LS2-Messung erhöht. Im Temperaturbereich der Anomalie hingegen beobachtet man auch bei der LS2-Messung einen unveränderten Anstieg in ε' (Abbildung 5.25a), so dass der bereits anhand der vorigen Abbildungen diskutierte eigentliche

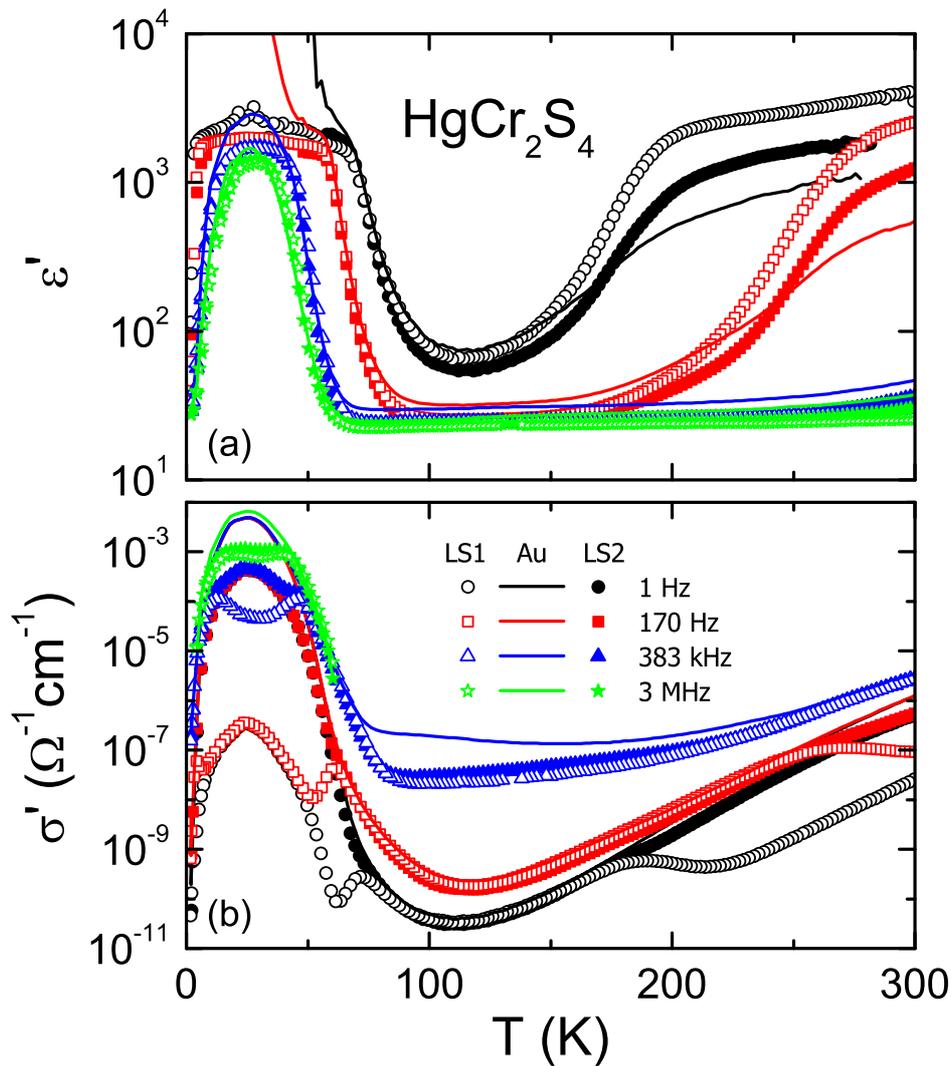


Abbildung 5.25: Temperaturabhängigkeit (a) der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon'(T)$ und (b) der Leitfähigkeit $\sigma'(T)$ von HgCr_2S_4 bei verschiedenen Probenkontaktierungen und ausgewählten Frequenzen. Die gezeigten Messungen wurden nacheinander mit Kontakten aus Leitsilber (LS1), gesputtertem Gold (Au) und nochmals mit Leitsilber (LS2) durchgeführt.

CMC-Effekt nicht von den Kontakten dominiert sein kann.

Der zusätzliche steile Anstieg von $\varepsilon'(T)$ bei der Au-Messung in Abbildung 5.25a (bei 170 Hz etwa unterhalb von 50 K) ist durch einen AC-Leitfähigkeitsbeitrag zu erklären, der wegen $\varepsilon' \sim \nu^{s-1}$ bei kleinen Frequenzen verstärkt in Erscheinung tritt.

Es sei noch der Versuch diskutiert, das Verhalten im Tieftemperaturbereich ebenfalls mit einer Maxwell-Wagner-Relaxation zu erklären. In einem vereinfachten Ersatzschaltbild seien Probe und Kontakt als in Reihe geschaltete R-C-Glieder betrachtet (siehe Abschnitt 2.1.6). Unter der Annahme, dass der Probenwiderstand G_s^{-1} und die Probenkapazität C_s deutlich kleiner sind als der Kontaktwiderstand G_c^{-1} und die Kontaktkapazität C_c , ergibt sich die Relaxationsrate zu $\nu_{\text{relax}} \approx G_s / (2\pi C_c)$, so dass diese näherungsweise nur vom Leitwert der Probe und der Kapazität des Kontaktes abhängig ist.

Der anomale Anstieg in $\varepsilon'(T)$ (Abbildung 5.25a) tritt bei der Temperatur auf, bei der die Relaxationsrate gleich der Anregungsfrequenz ist. Man betrachte jeweils die Kurven mit derselben

Frequenz. Dass der anomale Anstieg mit den verschiedenen Kontaktierungen bei den gleichen Temperaturen beobachtet wird, ist mit $\nu_{\text{relax}} = G_s/(2\pi C_c)$ nur erklärbar, wenn auch der Probenleitwert ($G \sim \sigma'$, Abbildung 5.25b) unter den verschiedenen Kontaktierungen gleiches Verhalten zeigt. Die beobachtete DC-Leitfähigkeit variiert hier allerdings sehr stark mit den Kontakten, so dass dies den getroffenen Annahmen widerspricht. In dem Kontakt-Szenario könnte es sich somit bei dem beobachteten Leitfähigkeitsverhalten nur um eine dominierende Kontaktleitfähigkeit handeln. Dagegen sprechen allerdings zwei Argumente: Es ist zum einen sehr unwahrscheinlich, dass ein Kontakt eine derart komplexe Temperaturabhängigkeit aufweisen sollte, die zudem noch dem intrinsischen Verlauf der in Vierpunkt-Kontaktierung gemessenen DC-Leitfähigkeit ähneln kann (vergleiche Abbildung 5.19 auf Seite 82). Zum anderen ist nicht einzusehen, warum bei einer derart starken Änderung des Kontaktwiderstandes von bis zu vier Größenordnungen die Kontaktkapazität im Bereich unterhalb von etwa $60 \sim 80$ K (siehe Abbildung 5.25a) nahezu unverändert bleiben sollte. Eine Erklärung des kolossalen magnetokapazitiven Effekts durch einen Kontakt-Effekt erscheint somit nicht plausibel.

Eine weitere mögliche Erklärung, die zu großer nicht-intrinsischer Magnetokapazität führen kann, wurde von Catalan [2006] vorgeschlagen. In dieser Veröffentlichung diskutiert er, wie das Zusammenspiel eines CMR-Effekts mit einem Maxwell-Wagner-Relaxationsprozess ebenfalls einen CMC-Effekt erzeugen kann. Wie eben dargelegt, erscheint ein solcher *durch Kontakte* hervorgerufener Maxwell-Wagner-Relaxationsprozess in HgCr_2S_4 sehr unwahrscheinlich. In einem kürzlich veröffentlichten Kommentar weisen Catalan und Scott [2006] auf die aufgrund des Herstellungsverfahrens mögliche Existenz einer mit Chlor dotierten Oberflächenschicht in den untersuchten Proben hin, die ebenfalls eine Maxwell-Wagner-Polarisation hervorrufen könnte. Für die hier vorgenommenen Untersuchungen wurden jedoch die Oberflächen der zu untersuchenden Kristalle beträchtlich herunterpoliert, so dass eventuell zunächst vorhandene unstöchiometrische Schichten vor den Messungen entfernt wurden [Lunkenheimer *et al.* 2006b]. Zudem zeigen Untersuchungen mittels Elektronenstrahlmikroanalyse eine nahezu ideale Stöchiometrie der Kristalle. Dennoch können Wechselwirkungen an inneren Grenzflächen nicht völlig ausgeschlossen werden, wie sie beispielsweise von Toda [1972] für CdCr_2S_4 diskutiert wurden.

5.2.5 Zusammenfassung HgCr_2S_4

Der Spinell HgCr_2S_4 zeigt zunächst ähnliches dielektrisches Verhalten wie die im Abschnitt 5.1 diskutierten Cadmium-Spinelle. Der CMC-Effekt erweist sich hier als nochmals deutlich stärker als bereits in CdCr_2S_4 und CdCr_2Se_4 und wird überdies begleitet von einem ausgeprägten CMR-Effekt. Obwohl HgCr_2S_4 keine langreichweitige ferromagnetische Ordnung aufweist, übertrifft hier die Magnetokapazität deutlich die in CdCr_2S_4 und CdCr_2Se_4 beobachtete. Der Grund für dieses außergewöhnliche Verhalten muss in der starken magnetischen Frustration gesucht werden, die zu einem komplexen antiferromagnetischen Grundzustand führt, jedoch bereits durch moderate Magnetfelder in einen ferromagnetischen Zustand geschaltet werden kann [Tsurkan *et al.* 2006]. Strukturelle Untersuchungen haben ergeben, dass das System nahe an einer strukturellen Instabilität und eine „off-center“-Verschiebung der Cr^{3+} -Ionen möglich ist. Wie bereits für CdCr_2S_4 diskutiert, könnte eine solche Verschiebung zusammen mit geometrischer Frustration zu einem Relaxor-ferroelektrischen Zustand führen. Die Kopplung der Relaxationsdynamik an den magnetischen Ordnungsparameter würde durch ein Aufweichen des Gitters mittels Austausch-Striktion erfolgen. Das Ausbleiben eines langreichweitigen strukturellen Übergangs ließe sich durch einen Relaxor-ferroelektrischen Zustand erklären. Die Erklärungen zur Herkunft der polaren Momente sind jedoch bislang noch spekulativ, und so könnten prinzipiell auch intrinsische Maxwell-Wagner-Mechanismen an der Probenoberfläche zu dem beobachteten Verhalten führen [Lunkenheimer *et al.* 2005, Toda 1972]. Alternativ sind auch exotischere Szenarien wie z.B.

elektronische Ferroelektrizität (siehe Abschnitt 2.3.3) aufgrund von Ladungsordnung und/oder einer Kopplung des Elektronensystems an das Gitter denkbar [Monceau *et al.* 2001, Starešinić *et al.* 2006, Ikeda *et al.* 2005].

Der beobachtete CMR-Effekt in HgCr_2S_4 kommt vermutlich dadurch zustande, dass die Leitungselektronen an den durch das externe Magnetfeld ausgerichteten Spins weniger streuen. Dieser Effekt kann bei ferromagnetischen Halbleitern mit kleinen Ladungsträger-Konzentrationen einen sehr großen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben [Majumdar und Littlewood 1998].

5.3 FeCr_2S_4 : Orbitales Glas

5.3.1 Motivation

Orbitale Physik

Orbitale Physik ist ein faszinierendes und wichtiges Gebiet der modernen Festkörperphysik und Materialwissenschaft. In Übergangsmetalloxiden bestimmen Form und Anisotropie der d -Elektronendichte deren grundlegende elektronische Eigenschaften. Die Empfindlichkeit des magnetischen Austauschs auf die räumliche Orientierung der Orbitale bestimmt die langreichweitige Ordnung der Spin-Freiheitsgrade. Kann die Orientierungsordnung der Orbitale durch ein externes elektrisches Feld oder durch mechanische Spannung geändert werden, so ändert sich gleichzeitig auch die magnetische Ordnung des Systems.

Die Möglichkeit, elektronische Orbitale durch externe Felder zu beeinflussen, wird aktuell auch als ein wichtiger Bestandteil der modernen Elektronik diskutiert [Tokura und Nagaosa 2000]. Orbitale Freiheitsgrade können beispielsweise durch Licht oder elektrische Felder direkt geschaltet werden. Ähnlich wie das moderne Forschungsgebiet der „Spintronik“, bei dem zusätzlich zur Ladung des Elektrons auch sein *magnetisches Moment* zur Informationsdarstellung und -verarbeitung genutzt wird, lässt die enge Kopplung der *elektronischen Orbitale* an magnetische und strukturelle Freiheitsgrade auf zukünftige neuartige Anwendungen in der Zukunftstechnologie der „Orbitronik“ hoffen.

Von einem akademischen Standpunkt betrachtet, führt eine starke Kopplung von Spin-, Ladungs- und orbitalen Freiheitsgraden zu komplexen und faszinierenden Grundzuständen. Normalerweise hebt die Elektron-Phonon-Kopplung die orbitale Entartung auf, so dass das System einen Zustand langreichweitiger orbitaler Ordnung (OO) einnimmt und durch den Jahn-Teller-(JT-)Effekt seine Kristallsymmetrie verändert (siehe Abschnitt 2.5). Wie von K. I. Kugel' und D. I. Khomskii gezeigt wurde [Kugel' und Khomskii 1982], kann sich in Mott-Hubbard-Isolatoren OO auch entwickeln, wenn die orbitale Entartung durch eine rein elektronische Wechselwirkung aufgehoben wird. In Systemen, in denen JT- oder Kugel-Khomskii-artige Wechselwirkungen dominieren, ist somit ein orbital geordneter Grundzustand zu erwarten, der im Fall eines JT-Systems strukturell verzerrt ist.

Glasdynamik

Das kontinuierliche Einfrieren von Translations- und Orientierungs-Freiheitsgraden in einen glasartigen Zustand ist ein faszinierendes Phänomen und noch immer weit davon entfernt, verstanden zu sein [Ediger *et al.* 1996, Angell *et al.* 2000]. Erst seit den letzten Jahren wird die Glasdynamik auch in Systemen untersucht, die bezüglich der Translation perfekt langreichweitig *geordnet*, jedoch bezüglich ihrer Orientierungs-Freiheitsgrade *ungeordnet* sind. Die berühmtesten Vertreter dieser Klasse sind die *Spingläser*, bei denen Unordnung und frustrierte Wechselwirkungen jegliche langreichweitige magnetische Ordnung unterdrücken [Binder und Young 1986]. Als weiteres Beispiel für eine diesbezüglich ähnliche Glasdynamik sei die breite Materialklasse der *Orientierungsgläser* genannt [Höchli *et al.* 1990, Binder und Reger 1992]. In diesen Systemen frieren elektrische Dipolmomente, elastische Quadrupolmomente oder sogar höhere Multipol-Freiheitsgrade kooperativ ein und verhindern somit eine langreichweitige Orientierungsordnung. Der Grundzustand von glasartigen Systemen ist stark entartet, wengleich die Schwerpunkte der Momente sowohl in Spingläsern als auch in Orientierungsgläsern auf einem regelmäßigen Gitter ordnen.

Frustration

Wie am Beispiel der Spingläser bereits für den Spin-Freiheitsgrad erwähnt, können Frustrationseffekte allgemein eine langreichweitige Ordnung *verschiedenster* Freiheitsgrade unterdrücken. Frustration charakterisiert die Unfähigkeit eines Systems, trotz starker Wechselwirkungen einen langreichweitig geordneten Grundzustand einzunehmen. Ein frustriertes System geht dann in einen dynamisch-flüssigen Grundzustand über, oder seine inneren Freiheitsgrade frieren bei kleinen Temperaturen glasartig ein. Dies wurde bereits in Kapitel 4 dargestellt und auch für CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 diskutiert. Frustrationseffekte wurden bislang in erster Linie bezüglich der Spin-Freiheitsgrade untersucht, wo sie in Verbindung mit Unordnung das grundlegende Konzept zur Erklärung des Spin-Glas-Zustands in strukturell ungeordneten Magneten bilden [Binder und Young 1986].

Einen speziellen Mechanismus der Frustration stellt die *geometrische* Frustration dar, wie in Abbildung 4.2 auf Seite 53 illustriert wurde. In geometrisch frustrierten Magneten können sich ungewöhnliche Grundzustände ausbilden [Ramirez 2001], wie z.B. der bereits 1972 von P. W. Anderson [Anderson *et al.* 1972, Anderson 1973] als Alternative zum klassischen Néel-Zustand vorgeschlagene RVB- („Resonating Valence Bond“-)Zustand oder bei tiefen Temperaturen ein Spin-Flüssigkeits- [Canals und Lacroix 1998] oder ein Spin-Eis-Zustand [Ramirez *et al.* 1999, Bramwell und Gingras 2001].

Orbitales Glas

Seit jüngerer Zeit wird vermutet, dass Austauschwechselwirkungen zwischen orbitalen Freiheitsgraden ebenso stark frustriert sein können wie zwischen Spin-Freiheitsgraden und auch in kubischen Kristallgittern die Orbitale bis zu den tiefsten Temperaturen anstatt zu ordnen einen Zustand sogenannter *orbitaler Flüssigkeit* (OF) einnehmen können [Feiner *et al.* 1997, Ishihara *et al.* 1997, Khomskii und Mostovoy 2003]. Analog zu den Spingläsern lässt sich demzufolge eine neue Klasse von Systemen definieren, in denen orbitale Momente auf einem regelmäßigen Gitter eingefroren sind, so dass man diese *orbitale Gläser* (OG) oder auch JT-Gläser nennen kann. Sie haben einen Grundzustand, der bezüglich der Orientierungen der (asphärischen) Elektronenorbitale ungeordnet ist. Die Möglichkeit der Existenz eines OG-Zustands wurde von F. Mehran und K. W. H. Stevens vorgeschlagen [Mehran und Stevens 1983]. Einige experimentelle Hinweise für das Auftreten von OG-Zuständen wurden auch bereits beispielsweise in Sr-dotiertem LaCoO_3 [Louca *et al.* 1999] und Cu-dotiertem LiNH_4SO_4 [Waplak und Bednarski 2002] beobachtet. Die Existenz eines OF- oder OG-Zustands wurde auch in LaTiO_3 vermutet [Keimer *et al.* 2000, Khaliullin und Maekawa 2000], was jedoch für dieses System inzwischen widerlegt wurde [Cwik *et al.* 2003, Hemberger *et al.* 2003]. Ein weiterer potentieller Kandidat für einen OG-Zustand ist FeCr_2S_4 , nachdem hier in Messungen der spezifischen Wärme [Lotgering *et al.* 1975] Anzeichen für eine Unterdrückung der orbitalen Ordnung gefunden wurden, wie in Abschnitt 5.3.3 ausführlich gezeigt wird [Büttgen *et al.* 2004].

Eisenchromsulfid

FeCr_2S_4 ist ein in Meteoriten vorkommendes Mineral. Aktuell wurde es beispielsweise in den Resten des Meteoriten „Neuschwanstein“ gefunden, der im April 2002 in der Nähe des Schlosses Neuschwanstein bei Füssen auf die Erde stürzte [Simon *et al.* 2004]. Zu Ehren des Mineralogen und Meteoritenforschers G. A. Daubrée trägt es seit 1876 auch den Namen „Daubréelite“ [Smith 1876, Fichtl 2002].

Wie CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 kristallisiert auch FeCr_2S_4 in der normalen kubischen Spinell-Struktur (siehe Abbildung 4.1 auf Seite 52). Im Unterschied zu den Cadmium- und Quecksil-

ber-Systemen hat jedoch in FeCr_2S_4 neben dem B -Platz (Cr^{3+}) auch der A -Platz (Fe^{2+}) einen Spin-Freiheitsgrad ($S = 2$, siehe Abbildung 4.3 auf Seite 54). Die Cr^{3+} -Ionen ordnen mittels 90° -Superaustausch über die S-Ionen ferromagnetisch. Die Fe^{2+} -Ionen sind sowohl untereinander als auch mit den Cr^{3+} -Ionen antiferromagnetisch gekoppelt, wobei die Wechselwirkung mit den Cr^{3+} -Ionen deutlich stärker ist als die der Fe^{2+} -Ionen untereinander. Das A -Platz- und das B -Platz-Untergitter ordnen somit jeweils ferromagnetisch und sind dabei gegeneinander gerichtet, so dass sie zusammen einen Ferrimagneten mit langreichweitiger magnetischer Ordnung unterhalb von $T_C = 167\text{ K}$ bilden. Nachdem die Fe^{2+} -Ionen JT-aktiv sind (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 54), wird für sie bei tiefen Temperaturen zunächst langreichweitige OO erwartet. Möglicherweise lässt sich ein kooperativer Jahn-Teller-Effekt jedoch beispielsweise durch die Injektion freier Ladungsträger unterdrücken, ähnlich dem Einfluss von Sauerstoffüberschuss in LaMnO_3 [Huang *et al.* 1997]. Auch durch Frustrationseffekte kann eine langreichweitige orbitale Ordnung unterdrückt werden, wie oben dargestellt wurde. Nun wurde die geometrische Frustration des Spinell- B -Platzes bereits anhand der Abbildung 4.2 auf Seite 53 aufgezeigt und auch bei den Systemen CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 diskutiert (Abschnitte 5.1 und 5.2). Daneben gibt es Spekulationen, dass auch der Spinell- A -Platz geometrisch frustriert sein könnte, sowohl was die Spin-Momente betrifft [Fritsch *et al.* 2004] als auch bezüglich der orbitalen Freiheitsgrade [Fritsch *et al.* 2004, Tsurkan *et al.* 2005]. Ergebnisse von am Lehrstuhl durchgeführten Untersuchungen der spezifischen Wärmekapazität [Fichtl *et al.* 2005b] sowie der Magnetisierung und thermischen Ausdehnung [Fichtl *et al.* 2004] an ein- und polykristallinem FeCr_2S_4 weisen im Polykristall auf einen Phasenübergang bei etwa 10 K hin, der im einkristallinen System vollkommen unterdrückt zu sein scheint.

5.3.2 Strukturanalyse

Abbildung 5.26 zeigt das Ergebnis der von V. Tsurkan durchgeführten Röntgendiffraktometrie-Messungen an FeCr_2S_4 bei Raumtemperatur [Büttgen *et al.* 2004]. Zur Auswertung mit der Standard-Rietveld-Analyse wurde die normale kubische Spinell-Struktur zugrunde gelegt. Peak-Positionen und -Intensitäten von Messung und Rietveld-Berechnung stimmen dabei nahezu perfekt überein. FeCr_2S_4 liegt demnach in normaler kubischer Spinellstruktur vor, ohne Hinweis auf Verunreinigung. Die Gitterkonstante beträgt $a = 9.997\text{ \AA}$, und der Gitterparameter x der Schwefel-Positionen ist $x = 0.259$. Diese leichte Erhöhung des Schwefel-Parameters gegenüber dem idealen Wert von 0.25 weist – wie auch in CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 – auf eine (hier allerdings weniger stark ausgeprägte) trigonale Verzerrung der Oktaeder hin, die die Cr^{3+} -Ionen umgeben, wohingegen die Tetraeder um die Fe^{2+} -Ionen unverzerrt bleiben.

Es wurden sowohl einkristalline (SC – *single crystalline*) FeCr_2S_4 -Proben als auch polykristallines Material (PCs – *polycrystals*) untersucht. Die genaue stöchiometrische Zusammensetzung wurde durch Elektronenstrahlmikroanalyse und durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP – „Inductively Coupled Plasma“) geprüft [Tsurkan *et al.* 2005]. Das Fe-Cr-Verhältnis erweist sich dabei sowohl für die SCs als auch für die PCs als nahezu perfekt, jedoch ist in den Einkristallen herstellungsbedingt etwa 1% der Schwefelplätze von Chlor besetzt.

5.3.3 Spezifische Wärme

Abbildung 5.27a zeigt die von Büttgen *et al.* [2004] gemessene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von FeCr_2S_4 in der Darstellung $C(T)/T$ gegen T bei tiefen Temperaturen. Die Messungen wurden im Temperaturbereich $2.5\text{ K} < T < 30\text{ K}$ mit einer quasi-adiabatischen Wärmepulsmethode in einem ^4He -Kryostat durchgeführt. Unterhalb von 2.5 K wurde

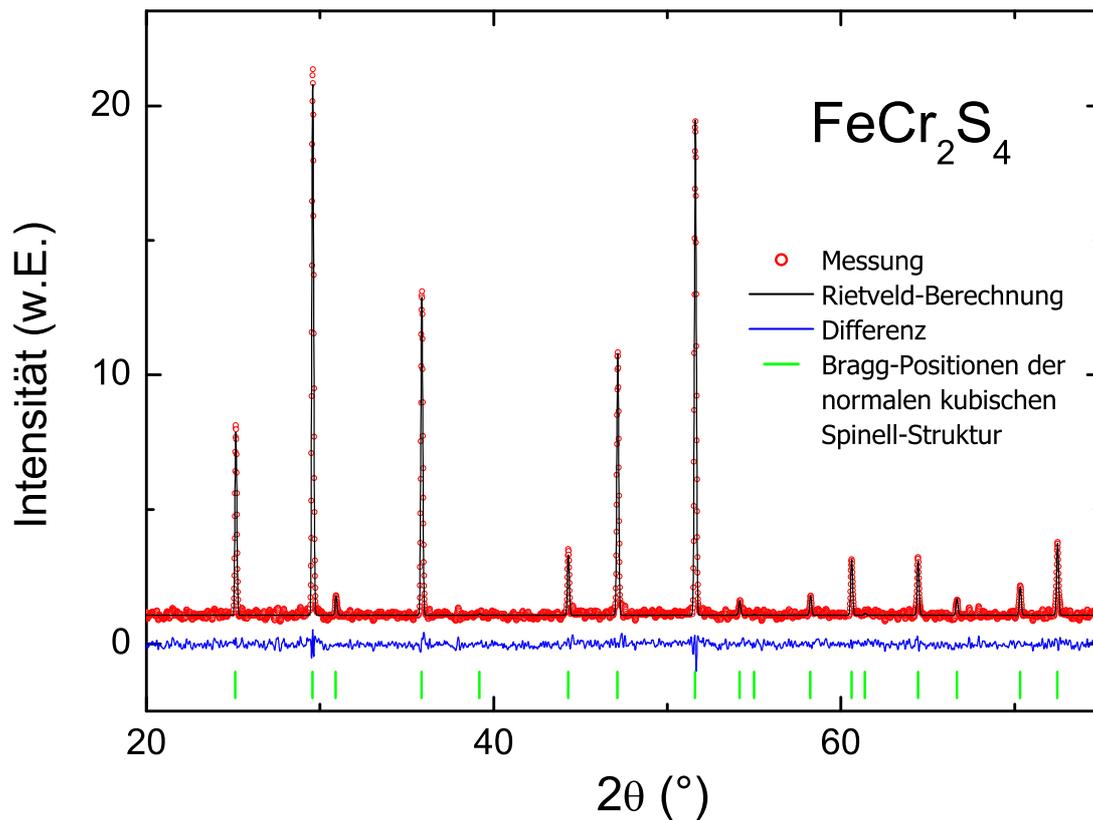


Abbildung 5.26: Röntgendiffraktometrie an polykristallinem FeCr_2S_4 bei Raumtemperatur. Das gemessene Spektrum (**Symbole**) kann sehr gut mit dem für eine perfekte normale kubische Spinellstruktur berechneten Rietveld-Profil beschrieben werden (**Linie**). Im unteren Bereich der Abbildung ist die Abweichung des gemessenen von dem berechneten Spektrum dargestellt. Zur Verdeutlichung zeigen die senkrechten Striche die Positionen der erwarteten Bragg-Reflexe (nach Büttgen *et al.* [2004]).

mit der Relaxationsmethode in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten gemessen [Fritsch *et al.* 2004]. In der Abbildung sind sowohl die Ergebnisse an im Vakuum annealtem PC-Proben als auch die an SCs gemessenen Daten aufgetragen.

Der PC zeigt eine λ -förmige Anomalie bei $T_{\text{OO}} = 10$ K, bei der das System in einen Zustand orbitaler Ordnung (OO) übergeht, wohingegen im SC der Übergang vollständig unterdrückt ist. Im PC beobachtet man unterhalb von T_{OO} mit abnehmender Temperatur ein exponentielles Abfallen der Wärmekapazität, was auf das Öffnen einer Energielücke in den orbitalen Anregungen hinweist.⁽¹¹⁾

Oberhalb der Ordnungstemperatur T_{OO} erweist sich die spezifische Wärmekapazität für die PCs und die SCs als sehr ähnlich. Zum Vergleich ist in der Abbildung die Wärmekapazität des verwandten Systems $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ mit ähnlichen Atommassen und vergleichbarer Debyetemperatur wie FeCr_2S_4 mit eingetragen. In diesem System sind die Cu-Ionen einwertig und alle Fe-Ionen dreiwertig ($3d^5$, $S = 5/2$) und damit im Gegensatz zu den Fe^{2+} -Ionen in FeCr_2S_4 nicht JT-aktiv [Lotgering und van Staple 1967, Goodenough 1969]. $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ist ein einfacher Ferrimagnet, dessen spezifische Wärmekapazität sich gut durch die Superposition eines T^3 -Beitrags der Phononen mit einem $T^{3/2}$ -Beitrag der Magnonen beschreiben lässt [Büttgen

⁽¹¹⁾Dieses Verhalten kann innerhalb einer „mean-field“-Näherung mit einer temperaturabhängigen Energielücke beschrieben werden [Büttgen *et al.* 2004].

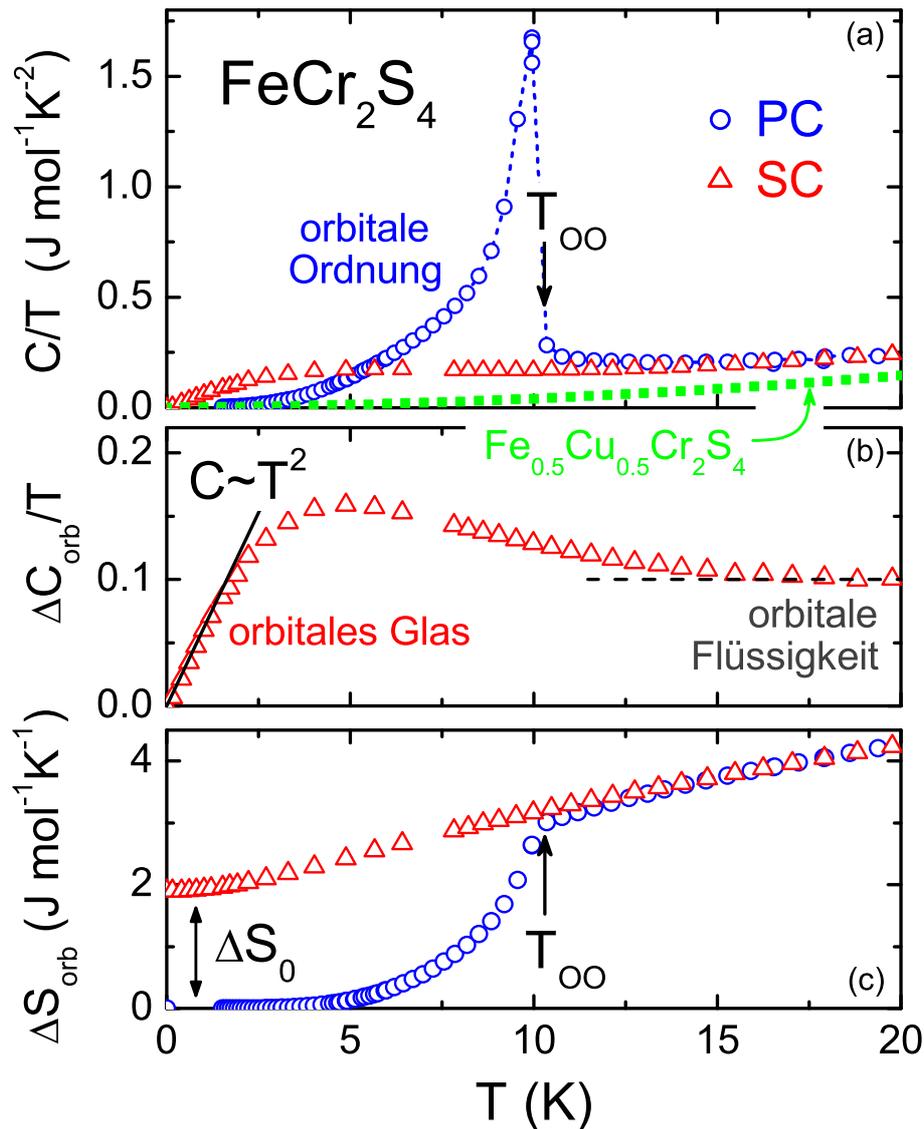


Abbildung 5.27: (a) Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von einkristallinem (**SC**) sowie polykristallinem (**PC**) FeCr_2S_4 in der Darstellung $C(T)/T$ gegen T . Zum Vergleich ist eine Messung an einkristallinem $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ gezeigt, mit der der Beitrag der Magnonen und Phononen abschätzt werden kann. (b) Anteil $\Delta C_{\text{orb}}/T$ der orbitalen Freiheitsgrade an der Wärmekapazität für den FeCr_2S_4 -**SC** (siehe Text). Die Linie bei tiefen Temperaturen deutet eine $C \sim T^2$ -Abhängigkeit an. (c) Temperaturabhängigkeit der orbitalen Entropie ΔS_{orb} für den **SC** und den **PC**. ΔS_0 beschreibt die Rest-Entropie bei kleinen Temperaturen (nach Fichtl *et al.* [2005b]).

et al. 2004]. Dies kann als gute Abschätzung der Phononen- und Magnonenbeiträge in FeCr_2S_4 verwendet werden. Nach Abzug dieser Phononen-Magnonen-Abschätzung von der gemessenen Wärmekapazität verbleibt der rein orbitale Anteil ΔC_{orb} , der für den SC in Abbildung 5.27b dargestellt ist.

Die orbitale Wärmekapazität $\Delta C_{\text{orb}}/T$ zeigt sowohl für den SC als auch für den PC bei den höheren Temperaturen einen linearen Beitrag zu ΔC_{orb} mit einem Vorfaktor der Größenordnung $\Delta C_{\text{orb}}/T \approx 100 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$, erkennbar an dem in etwa konstanten Offset bei $T > 10$ K in den Abbildungen 5.27a und 5.27b. Da FeCr_2S_4 bei tiefen Temperaturen isolierend ist [Ramirez *et al.*

1997, Park *et al.* 1999], kann dieser Beitrag nicht einem erhöhten Sommerfeld-Koeffizienten zugeschrieben werden, ließe sich jedoch durch die stark fluktuierenden Orbitale erklären. Ein linearer Term in der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wurde auch bereits für die orbitale Flüssigkeit (OF) vorhergesagt [Khaliullin und Maekawa 2000]. Dies spricht für die Existenz eines OF-Zustands in FeCr_2S_4 , der durch stark korrelierte orbitale Fluktuationen charakterisiert ist.

Die im PC beobachtete λ -förmige Anomalie bei $T_{\text{OO}} = 10\text{ K}$ wird – wie bereits erwähnt – dem OO-Übergang zugeschrieben (siehe Abbildung 5.27a). Dieser Übergang wird getrieben vom JT-Effekt (siehe Abschnitt 2.5); Ein magnetischer Ursprung kann aufgrund der vollständig entwickelten ferrimagnetischen Spin-Ordnung ausgeschlossen werden. Im SC, in dem der OO-Übergang vollkommen unterdrückt ist, durchläuft die orbitale Wärmekapazität $\Delta C_{\text{orb}}/T$ stattdessen ein flaches Maximum (siehe Abbildung 5.27b), ähnlich dem charakteristischen Verhalten der meisten Glasbildner in der Nähe des Glasübergangs. Bei tiefen Temperaturen geht $\Delta C_{\text{orb}}/T$ linear gegen Null, was einer T^2 -Abhängigkeit $\Delta C_{\text{orb}} \sim T^2$ entspricht. In kanonischen Spingläsern wird ebenfalls ein Maximum in C/T knapp oberhalb der Einfrier-Temperatur beobachtet, jedoch verläuft dort C zum Temperatur-Nullpunkt hin linear mit der Temperatur [Binder und Young 1986]. Nach Messungen der AC-Suszeptibilität in FeCr_2S_4 gilt ein Spinglas-Zustand als unwahrscheinlich [Tsurkan *et al.* 2001].

Die Abwesenheit der λ -förmigen Anomalie und das flache Maximum in einkristallinem FeCr_2S_4 deuten auf einen glasartigen Zustand der Orbitale hin. Die $C \sim T^2$ -Abhängigkeit der Wärmekapazität bei Temperaturen unterhalb des Maximums wird für dreidimensionale ungeordnete Spin-Systeme theoretisch nicht erwartet, wurde jedoch auch in dem geometrisch frustrierten geordneten Spinell AlV_2O_4 [Matsuno *et al.* 2003] und in geometrisch frustrierten zweidimensionalen Spingläsern wie $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ [Ramirez *et al.* 1990] beobachtet. Ivanov *et al.* [1983] haben gezeigt, dass zufallsgenerierte Felder eine Ordnung der Orbitale unterdrücken können und dass in Jahn-Teller-Gläsern, in denen die Orbitale nicht ordnen, die Wärmekapazität tatsächlich einem T^2 -Verlauf folgt, wie es nun hier in einkristallinem FeCr_2S_4 experimentell beobachtet wird. Eine Erklärung für das beobachtete glasartige Verhalten der Orbitale könnte in der geringfügigen Lochdotierung durch Chlor-Ionen auf den Schwefelplätzen begründet liegen (siehe Abschnitt 5.3.2), die eine langreichweitige orbitale Ordnung im Einkristall unterdrücken kann. Eine alternative Erklärung wäre, dass der orbitale Glaszustand von der geometrischen Frustration der Fe^{2+} -Ionen getrieben wird, die genaue Stöchiometrie eine untergeordnete Rolle spielt und der Glaszustand stattdessen durch marginale strukturelle Unordnung verhindert wird.

Insgesamt sprechen die Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen in FeCr_2S_4 somit für einen OF-Zustand im Bereich $T > 10\text{ K}$. Der PC zeigt einen Phasenübergang in einen OO-Zustand bei $T_{\text{OO}} = 10\text{ K}$. Im SC ist dieser Übergang unterdrückt, und die orbitalen Freiheitsgrade scheinen stattdessen in einen OG-Zustand mit zufällig eingefrorenen orbitalen Konfigurationen überzugehen [Fichtl *et al.* 2005b].

Um dies zu bestätigen, ist in Abbildung 5.27c die Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung ΔS_{orb} für den SC und den PC aufgetragen, die sich durch Integration von $\Delta C_{\text{orb}}(T)/T$ über den Temperaturbereich [0.1 K, 20 K] ergibt. Im orbital geordneten PC geht ΔS_{orb} unterhalb des JT-Übergangs mit abnehmender Temperatur gegen Null. Beim SC hingegen verbleibt eine endliche Entropie bis zu den tiefsten Temperaturen, was die makroskopische Entartung des Grundzustands zeigt. Für $T \rightarrow 0\text{ K}$ beträgt diese Rest-Entropie $\Delta S_0 = 0.3R \cdot \ln 2$, also etwa 1/3 der vollen Entropie eines Zwei-Niveau-Systems. Überraschenderweise stimmt dieses Ergebnis in etwa mit den in Spin-Eis-Systemen beobachteten Werten überein [Ramirez *et al.* 1999].

Bei T_{OO} wird die volle erwartete Entropie des orbitalen Dubletts von $R \cdot \ln 2 = 5.8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ nicht sofort wiederhergestellt, sondern ΔS_{orb} steigt auch oberhalb von T_{OO} mit zunehmender Temperatur noch weiter an. Selbst bei 20 K wird die volle Entropie noch nicht erreicht. Wie

bereits anhand des linearen Terms der Wärmekapazität in Abbildung 5.27b bei den höheren Temperaturen gesehen, müssen hier noch starke orbitale Fluktuationen vorhanden sein, was für den Zustand der OF spricht.

5.3.4 Dielektrische Spektroskopie

In kanonischen Glasbildnern ist neben der spezifischen Wärmekapazität die dielektrische Spektroskopie *die* Schlüsseltechnik, um den Glasübergang und die glasartige Dynamik zu untersuchen. Durch die extreme Breitbandigkeit kann das Relaxationsverhalten während des glasartigen Einfrierens über viele Frequenzdekaden hinweg verfolgt werden. Um nun auch die flüssige oder glasartige *orbitale* Dynamik mittels dielektrischer Spektroskopie untersuchen zu können, ist Voraussetzung, dass das elektrische Feld an die orbitalen Freiheitsgrade koppelt. Durch die JT-Aktivität ist dies im Fall von FeCr_2S_4 erfüllt, da hier die elastische Antwort des Ionengitters durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit den orbitalen Reorientierungen verknüpft ist (siehe Abschnitt 2.5). Jeder orbitale Reorientierungsprozess ist somit von einer Umverteilung von Ladungen begleitet. Da sich die JT-aktiven Fe^{2+} -Ionen in tetraedrischer Umgebung der Schwefel-Ionen befinden, sind die orbitalen Reorientierungen begleitet von unterschiedlichen Verzerrungen der Tetraeder, so dass insgesamt die orbitalen Reorientierungen dielektrisch aktiv sind und der Prozess des *orbitalen Einfrierens* in FeCr_2S_4 prinzipiell durch die dielektrische Spektroskopie verfolgbar sein kann. Am Beispiel von Eu_2CuO_4 wurde durch Babinskiĭ *et al.* [1993] auch bereits gezeigt, dass orbitales Einfrieren in der dielektrischen Spektroskopie beobachtbar ist.

5.3.4.1 Kontaktbeiträge

Abbildung 5.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante ϵ' und der Leitfähigkeit σ' für verschiedene Frequenzen im Temperaturbereich unterhalb von 80 K. In Abbildung 5.28a beobachtet man mit zunehmender Temperatur einen starken stufenförmigen Anstieg der dielektrischen Konstante. Bei hohen Temperaturen und/oder kleinen Frequenzen erreicht ϵ' ein Plateau von etwa 8000. Bei den kleinsten Frequenzen steigt ϵ' sogar noch weiter (dies ist nur teilweise gezeigt) und nimmt Werte von etwa 10^7 an. Die Stufen in $\epsilon'(T)$ sind begleitet von Peaks bzw. Schultern in $\sigma'(T)$ (Abbildung 5.28b) und schieben mit abnehmender Frequenz zu kleineren Temperaturen, charakteristisch für relaxatorisches Verhalten.⁽¹²⁾ Diese große Relaxation muss jedoch Kontakteffekten zugeordnet werden (siehe Abschnitt 2.1.5). Speziell bei halbleitenden Proben treten bei metallischer Kontaktierung häufig Elektrodenpolarisationen auf, die als Maxwell-Wagner-Relaxationen über weite Bereiche die gemessene dielektrische Antwort dominieren können (siehe z.B. Lunkenheimer *et al.* [2004, 2006a]). Der nicht-intrinsische Ursprung der großen Relaxation wird auch bei einem Vergleich der dielektrischen Leitfähigkeiten mit der in Abbildung 5.28b als Linie eingetragenen DC-Leitfähigkeit deutlich, die in Vierpunkt-Technik – also ohne Einfluss von Kontaktbeiträgen – gemessen wurde. Oberhalb von etwa 25 K liegen die gemessenen $\sigma'(T)$ -Kurven unterhalb der DC-Leitfähigkeit, was beweist, dass hier die Kontaktbeiträge nicht vernachlässigbar sind.

Wie im Abschnitt 2.1.6 gezeigt, kommt jedoch bei Maxwell-Wagner-Relaxationen mit typischen Parametern im Hochfrequenzbereich und/oder bei kleinen Temperaturen das intrinsische Probensignal zum Vorschein. Im Bereich tieferer Temperaturen liegt die DC-Leitfähigkeit auch dementsprechend unterhalb der dielektrischen Messwerte (siehe Abbildung 5.28b). In diesem Bereich beobachtet man in $\sigma'(T)$ das Auftauchen einer weiteren Schulter, die mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen schiebt, was in der Abbildung durch Pfeile angedeutet ist.

⁽¹²⁾Zum Verständnis des Relaxationsverhalten in temperaturabhängiger Darstellung siehe Abbildung 2.4 auf Seite 13.

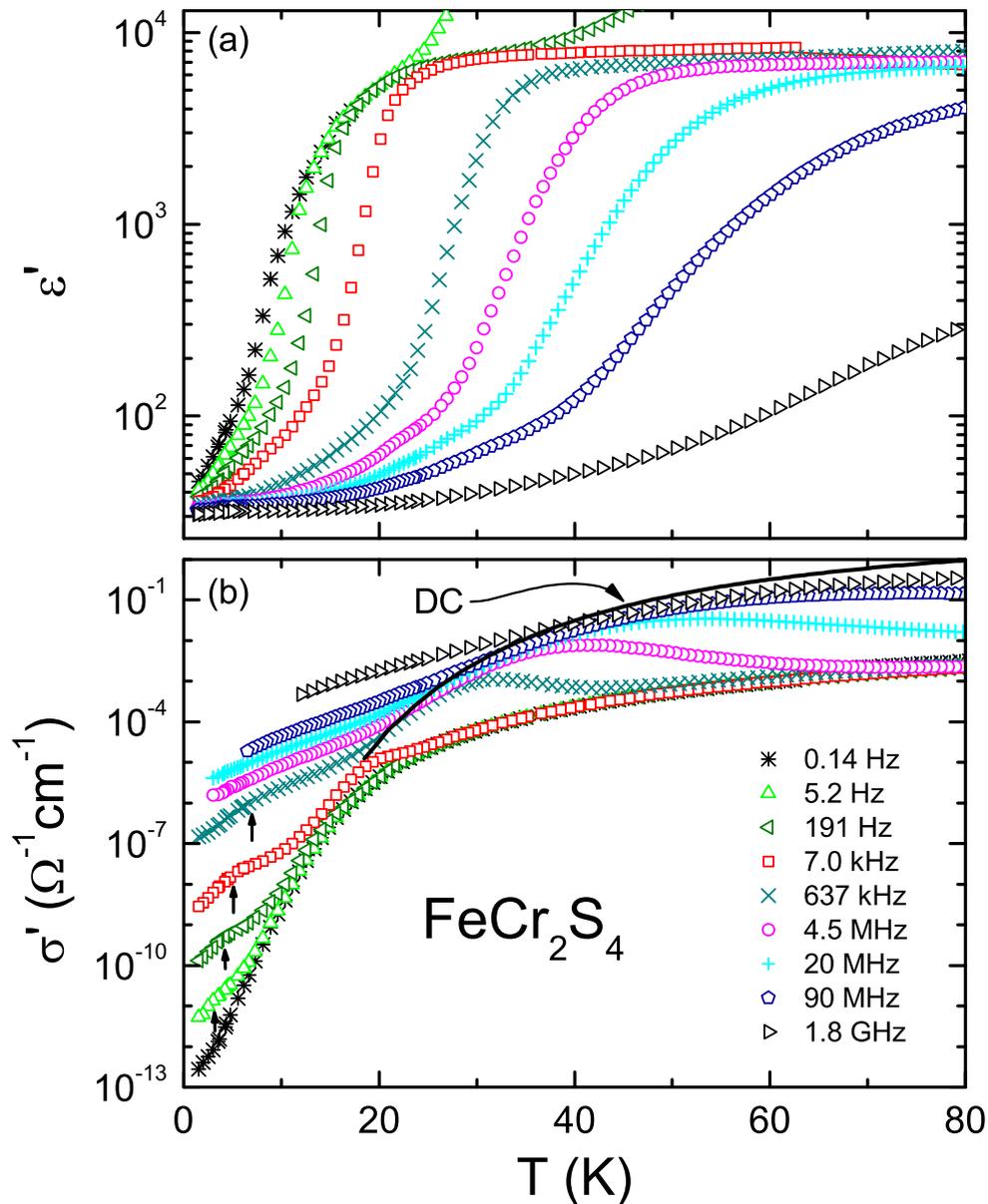


Abbildung 5.28: Temperaturabhängigkeit (a) der Dielektrizitätskonstante ϵ' und (b) der Leitfähigkeit σ' von einkristallinem FeCr_2S_4 bei verschiedenen Frequenzen. Die Linie in (b) zeigt das Ergebnis einer Vierpunkt-DC-Messung. (nach Fichtl *et al.* [2005a])

Eine zugehörige Stufe in $\epsilon'(T)$ kann erahnt werden (siehe Abbildung 5.28a), wird jedoch von der weitaus stärkeren Kontaktrelaxation überlagert. Dieses durch die Pfeile angedeutete relaxatorische Verhalten ist offenbar intrinsisch und wird im nächsten Abschnitt 5.3.4.2 ausführlich behandelt.

Zunächst soll jedoch für eine Überprüfung des MW-Szenarios die frequenzabhängige Darstellung der dielektrischen Antwort betrachtet werden. Abbildung 5.29 zeigt die dielektrische Konstante, den dielektrischen Verlust und die Leitfähigkeit von einkristallinem FeCr_2S_4 bei ausgewählten Temperaturen. Man erkennt in ϵ' einen für Relaxationen typischen stufenförmigen Verlauf, der mit abnehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen schiebt (Abbildung 5.29a). Die sehr großen Werte bei den kleinen Frequenzen und/oder hohen Temperaturen auf dem obo-

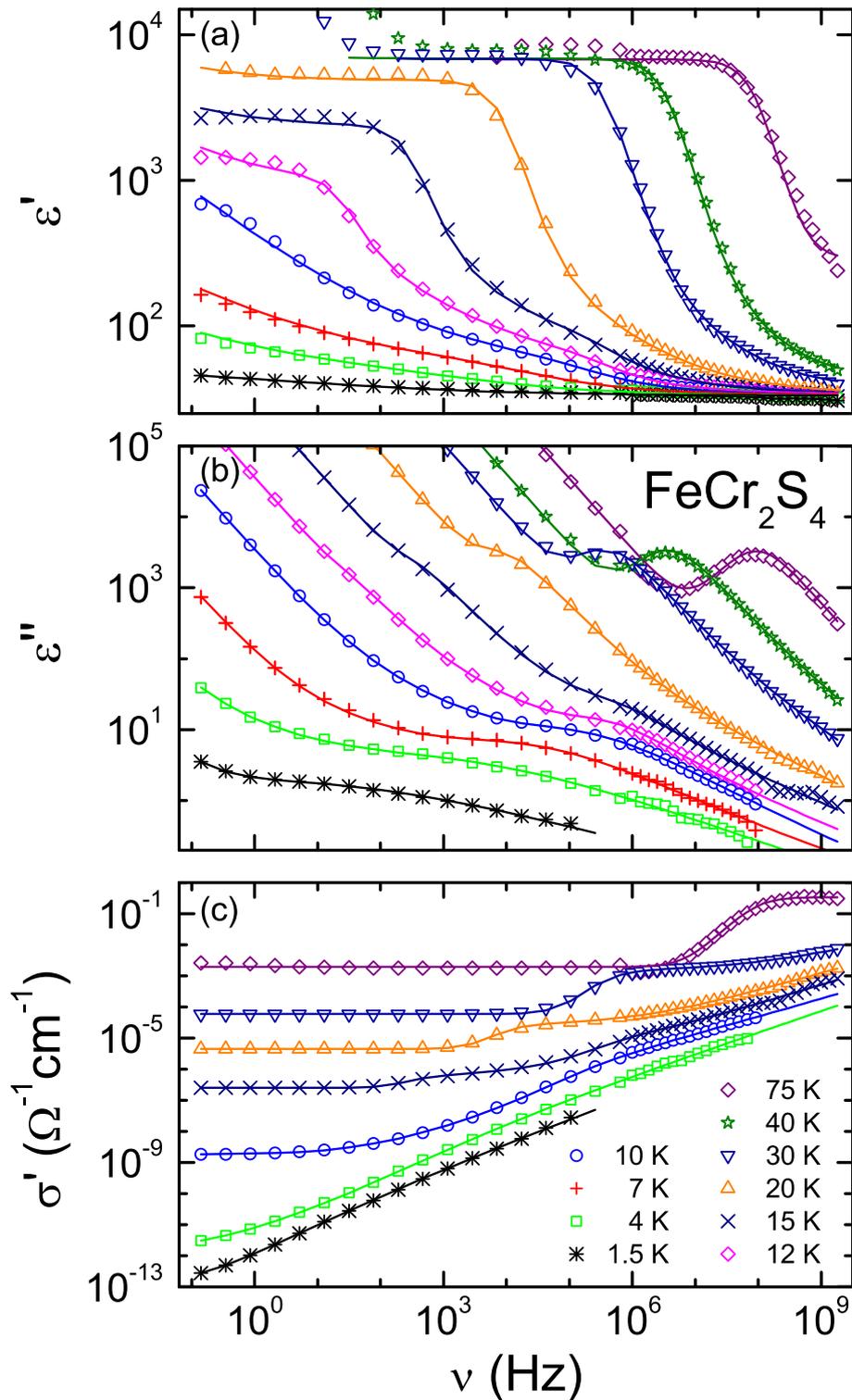


Abbildung 5.29: Frequenzabhängigkeit (a) der dielektrischen Konstante ϵ' , (b) des dielektrischen Verlusts ϵ'' und (c) der Leitfähigkeit σ' von einkristallinem FeCr_2S_4 bei verschiedenen Temperaturen. [Für eine bessere Lesbarkeit sind in (c) nicht alle Temperaturen gezeigt.] Die Linien sind Fits nach der Methode der kleinsten Quadrate, wie im Text beschrieben. (nach Fichtl *et al.* [2005a])

ren Plateau wurden bereits in Abbildung 5.28 zu etwa 8000 abgelesen. Der dielektrische Verlust (Abbildung 5.29b) divergiert zu kleinen Frequenzen hin, was auf große Leitfähigkeitsbeiträge hinweist, in Übereinstimmung zu dem beobachteten frequenzunabhängigen Verhalten von $\sigma'(\nu)$ bei kleinen Frequenzen (Abbildung 5.29c). Diesen großen Leitfähigkeitsbeiträgen überlagert, zeigt nun der Verlust (Abbildung 5.29b) bei hohen Temperaturen und Frequenzen deutliche Peaks, die mit den Wendepunkten in $\varepsilon'(\nu)$ korrespondieren und ebenso mit abnehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen schieben. Damit einher gehen außerdem über $\sigma' \sim \varepsilon'' \cdot \nu$ große Stufen in $\sigma'(\nu)$, die bei hohen Temperaturen beobachtet werden (siehe Abbildung 5.29c). Wie bereits in der temperaturabhängigen Darstellung (Abbildung 5.28) erörtert, muss dieses relaxatorische Verhalten jedoch einer nicht-intrinsischen MW-Relaxation zugeschrieben werden, was eine Ersatzschaltbildbeschreibung der Daten bestätigt. Die Linien in Abbildung 5.29 zeigen entsprechende Fits nach der Methode der kleinsten Quadrate, die sich aus der simultanen Anpassung von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Bevington 1969] ergeben (wie bei allen in dieser Arbeit gezeigten Fits dielektrischer Spektren). Im Temperaturbereich $T \geq 20$ K wurde dabei ein Ersatzschaltbild verwendet, das aus einem R-C-Glied für die MW-Kontaktrelaxation besteht (siehe Abschnitt 2.1.6), und in Reihe dazu einen DC- und AC-Leitfähigkeitsterm sowie ein konstantes ε_∞ für die intrinsische Antwort der Probe enthält. Als AC-Leitfähigkeitsterm wurde dabei das UDR-Potenzgesetz verwendet ($\sigma' \sim \nu^s$, $s < 1$, siehe Abschnitt 2.1.4.3), das hier der Hüpfleitung lokalisierter Ladungsträger zugeschrieben werden kann [Elliott 1987]. Für die Temperaturen $T \geq 20$ K lassen sich damit die Daten sehr gut beschreiben, wie der Vergleich der Linien und Symbole in Abbildung 5.29 zeigt. Lediglich das starke zusätzliche Ansteigen von ε' (siehe Abbildung 5.29a) auf Werte von bis zu 10^7 , was bei den drei höchsten gezeigten Temperaturen erkennbar ist (nur teilweise gezeigt), wurde in dem Ersatzschaltbild nicht berücksichtigt. Die Herkunft dieses Beitrags ist bislang ungeklärt. Eine mögliche Erklärung wäre eine zusätzliche AC-Leitfähigkeit des Kontaktwiderstands [Fichtl *et al.* 2005a].

Insgesamt bestätigt sich somit die vor allem im Temperaturbereich $T \geq 20$ K dominierende große Relaxation als von den externen Kontakten produziert.

Bei kleineren Temperaturen zeigt sich nun jedoch ein zweites relaxatorisches Verhalten, das mit dem soeben beschriebenen Ersatzschaltbild unvereinbar ist: Man beobachtet in Abbildung 5.29b Schultern von geringer Amplitude in $\varepsilon''(\nu)$ – beispielsweise für die **7-Kelvin-Kurve** etwa bei $10^4 \sim 10^5$ Hz –, die zugrunde liegende Peaks erahnen lassen, die mit abnehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen schieben. Mit zunehmender Temperatur werden diese mehr und mehr von den Leitfähigkeits- und Kontaktbeiträgen überlagert. In der dielektrischen Konstante (Abbildung 5.29a) können zugehörige Stufen deshalb auch nur erahnt werden. Diese Relaxation entspricht der in der temperaturabhängigen Darstellung (Abbildung 5.28b) mit Pfeilen angedeuteten Relaxation, bei der der Vergleich mit der DC-Leitfähigkeit für einen intrinsischen Ursprung spricht.

Für die in Abbildung 5.29 gezeigten Ersatzschaltbild-Fits im Temperaturbereich $T < 20$ K wurde ein zusätzlicher Relaxationsterm eingebaut, was im nachfolgenden Abschnitt im Detail dargestellt wird.

5.3.4.2 Orbitale Dynamik

Abbildung 5.30 zeigt die temperaturabhängige Leitfähigkeit $\sigma'(T)$ von einkristallinem FeCr_2S_4 im von intrinsischem Verhalten dominierten Temperaturbereich $T \leq 20$ K für ausgewählte Frequenzen. Das Verhalten wird hier überwiegend von Ladungstransport bestimmt. Der Beitrag der DC-Leitfähigkeit kann etwa mit der 0.14-Hertz-Kurve abgeschätzt werden, mit der die niederfrequenten Kurven mit zunehmender Temperatur sukzessive zusammenlaufen. Ein weiterer Beitrag

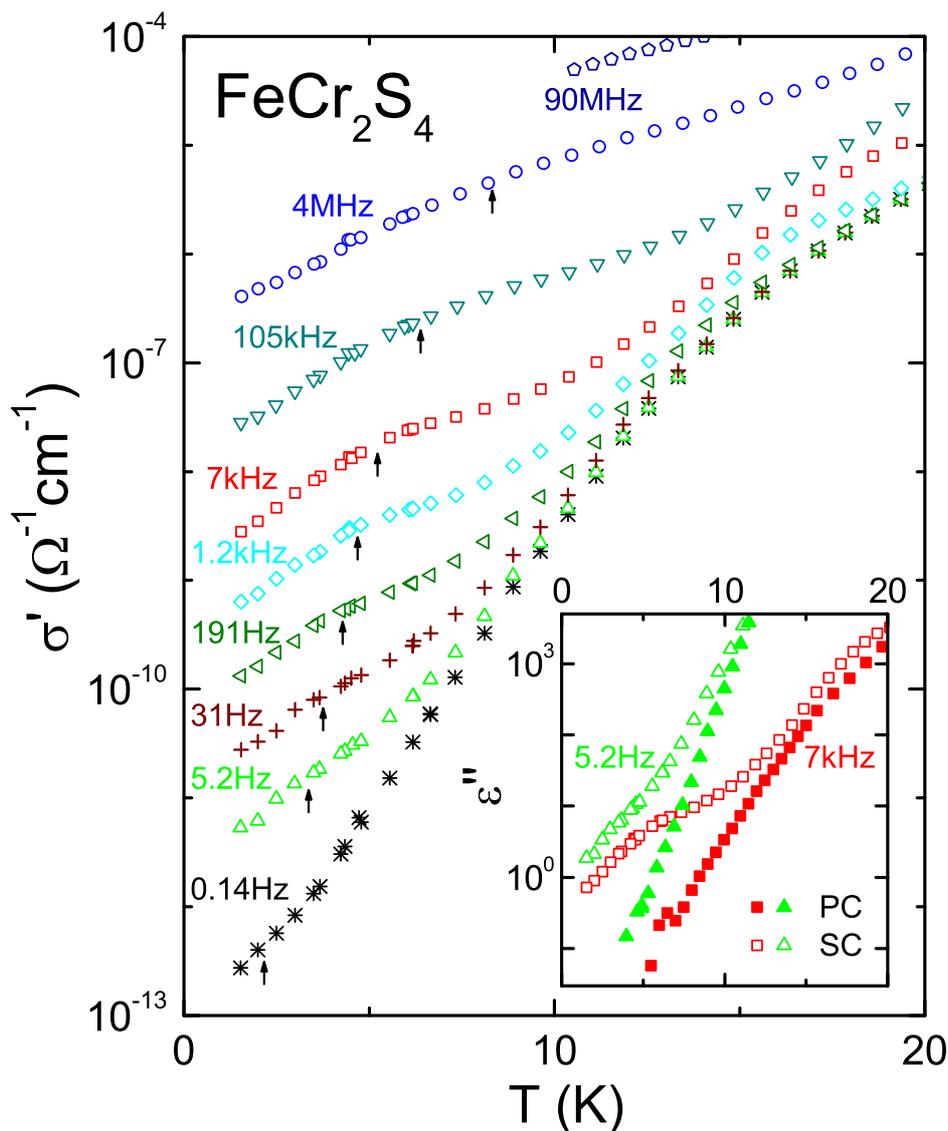


Abbildung 5.30: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ' von einkristallinem FeCr_2S_4 bei tiefen Temperaturen und ausgewählten Frequenzen. Der Einschub zeigt einen Vergleich des dielektrischen Verlusts $\epsilon''(T)$ in Einkristall (SC) und Polykristall (PC) [Fichtl *et al.* 2005b].

kommt von der AC-Leitfähigkeit, die eine schwächere Temperaturabhängigkeit aufweist und – wie bereits erwähnt – der Hüpfleitung lokalisierter Ladungsträger zugeschrieben werden kann. Diesen Ladungstransport-Beiträgen überlagert, beobachtet man nun deutliche Schultern, die – angedeutet durch die Pfeile – auf zugrunde liegende Peaks hinweisen, die mit abnehmender Frequenz zu tieferen Temperaturen schieben. Wegen $\sigma' \sim \epsilon'' \cdot \nu$ treten diese Peaks auch in $\epsilon''(T)$ auf. [Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Darstellung von $\sigma'(T)$ bevorzugt.] Abbildung 5.30 zeigt somit die typische Signatur eines Relaxationsverhaltens, wie es z.B. bei dem glasartigen Einfrieren dipolarer Moleküle beobachtet wird [Höchli *et al.* 1990, Lunkenheimer *et al.* 2000].⁽¹³⁾ Nachdem dieses Relaxationsverhalten genau im selben Temperaturbereich auftritt wie das glasartige breite Maximum in der spezifischen Wärmekapazität (siehe Abbildung 5.27b), liegt es

⁽¹³⁾Zum Verständnis des Relaxationsverhalten in temperaturabhängiger Darstellung siehe Abbildung 2.4 auf Seite 13.

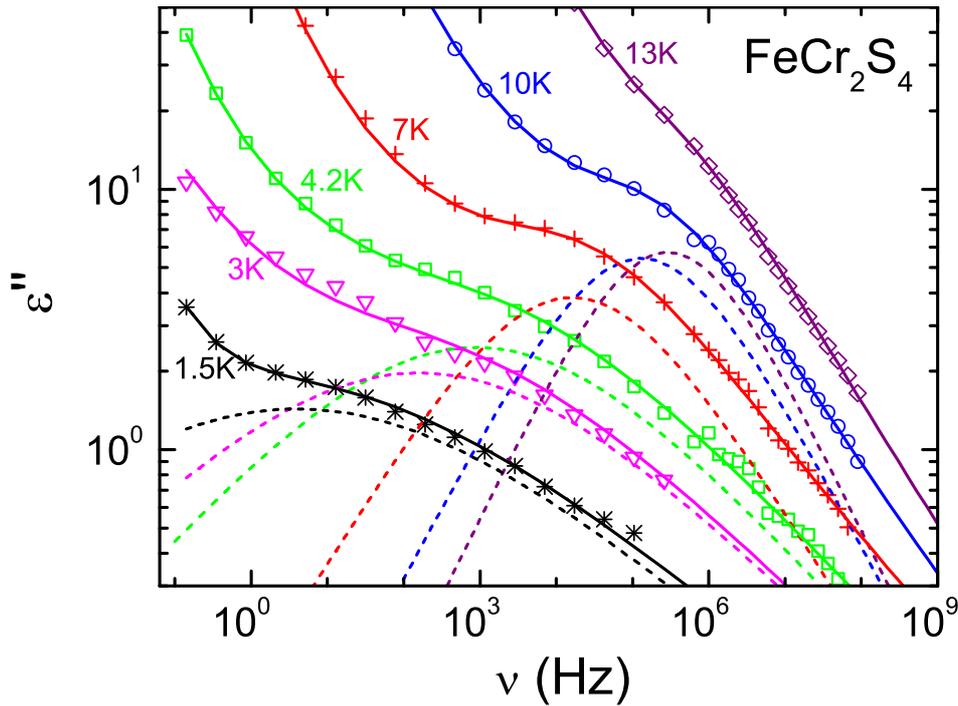


Abbildung 5.31: Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusts ϵ'' von einkristallinem FeCr_2S_4 bei ausgewählten Temperaturen im Bereich $T \leq 13\text{K}$. Die durchgezogenen Linien sind Fits, wie bereits in Abbildung 5.29 gezeigt (siehe Text). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Beiträge der orbitalen Relaxationen zu den Fits [Fichtl *et al.* 2005b].

nahe, es der glasartigen Verlangsamung der orbitalen Dynamik zuzuschreiben. Einen Beweis dieses vermuteten Zusammenhangs liefert ein Vergleich der dielektrischen Antwort des Einkristalls mit der des FeCr_2S_4 -Polykristalls, bei dem die orbitalen Freiheitsgrade bei tiefen Temperaturen geordnet sind (siehe Abbildung 5.27a). Der Einschub der Abbildung 5.30 zeigt den dielektrischen Verlust $\epsilon''(T)$ im Einkristall (SC) und im Polykristall (PC) bei ausgewählten Frequenzen. Wie erwartet bleibt im PC tatsächlich der Relaxationspeak aus, so dass ϵ'' verglichen mit dem SC im Bereich der Peaktemperatur mehr als eine Dekade kleiner ist.

Für eine genauere Untersuchung der orbitalen Relaxation ist in Abbildung 5.31 die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusts ϵ'' von einkristallinem FeCr_2S_4 bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von 13K dargestellt. Die Symbole repräsentieren die gemessenen Daten. Die durchgezogenen Linien sind Kleinst-Quadrate-Fits, wie bereits für Abbildung 5.29 (Seite 103) beschrieben. Im Ersatzschaltbild wurden dabei ein DC- und AC-Leitfähigkeitsterm sowie eine Cole-Cole-Funktion angesetzt. Zur Beschreibung der AC-Leitfähigkeit wurde – wie auch für die Fits bei den höheren Temperaturen (siehe Abbildung 5.29) – das UDR-Modell verwendet ($\sigma' \sim \nu^s$, $s < 1$, siehe Abschnitt 2.1.4.3), das wie bereits erwähnt die Hüpfleitung lokalisierter Ladungsträger beschreibt und hier zusammen mit der DC-Leitfähigkeit die beobachtete Divergenz von $\epsilon'' \sim \sigma'/\nu$ zu tiefen Temperaturen hin anpassen kann. Die Cole-Cole-Funktion dient der Beschreibung der Relaxationspeaks (siehe Gleichung (2.12) auf Seite 11), wie es für kanonische Gläser und Orientierungsgläser häufig praktiziert wird. Das für eine Beschreibung der Daten im Temperaturbereich $T \geq 20\text{K}$ benötigte R-C-Glied für die MW-Kontaktrelaxation (siehe Abbildung 5.29) wird für die Fits bei den hier gezeigten Temperaturen $T \leq 13\text{K}$ nicht benötigt. Die MW-Relaxation spielt hier demnach eine deutlich untergeordnete Rolle.

Mit dem beschriebenen Ersatzschaltbild können die Daten gut angepasst werden, wie ein Ver-

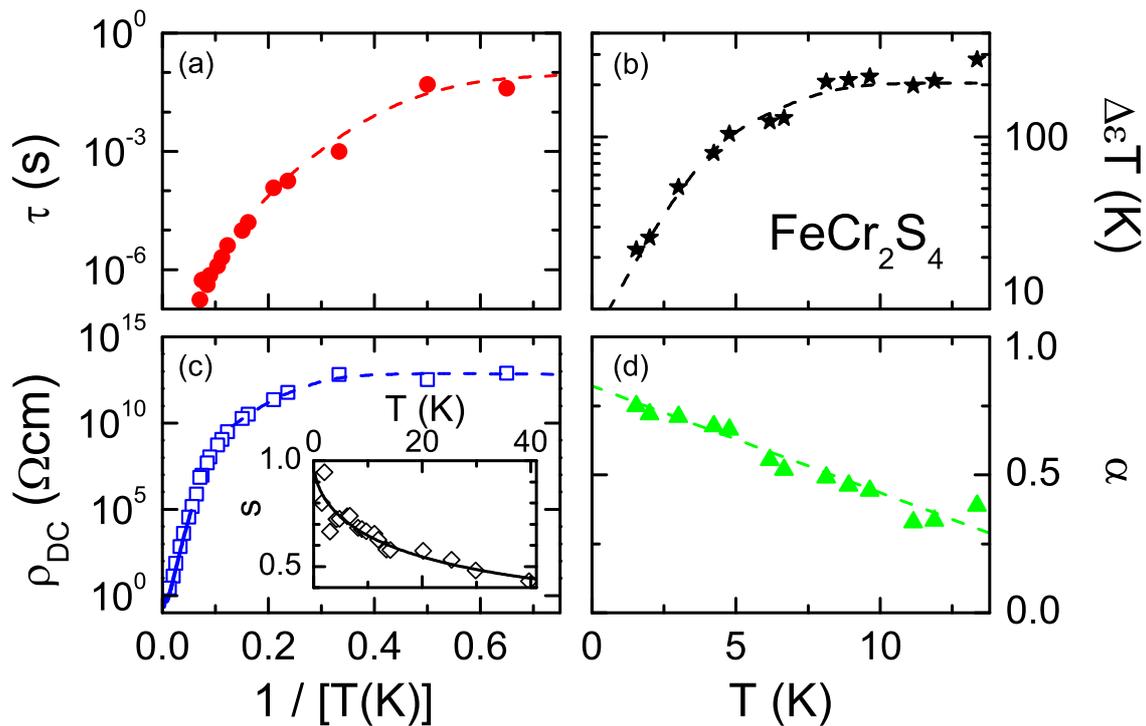


Abbildung 5.32: Temperaturabhängigkeit einiger Parameter aus den in den Abbildungen 5.29 und 5.31 gezeigten Fits: (a) Relaxationszeit τ , (b) mit T multiplizierte Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$, (c) spezifischer DC-Widerstand ρ_{DC} und (d) Breitenparameter α der Cole-Cole-Funktion. Die gestrichelten Linien dienen der Blickführung. Die durchgezogene Linie in (c) zeigt das Ergebnis einer Vierpunkt-DC-Widerstandsmessung. Im Einschub von (c) ist der UDR-Exponent s dargestellt; Die Linie entspricht einem Fit mit einem Polaronen-Tunnel-Modell (siehe Text). [Fichtl *et al.* 2004]

gleich der Symbole mit den durchgezogenen Linien in Abbildung 5.31 zeigt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Cole-Cole-Relaxationsbeiträge zu den Fits, die aufgrund der Überlagerung mit den großen Leitfähigkeitsbeiträgen allerdings mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da die Fitparameter teilweise korreliert sind. Die Relaxationspeaks sind allesamt sehr breit, sie haben signifikant größere Halbwertsbreiten, als man es mit 1.14 Frequenzdekaden für eine Debye-Relaxation erwarten würde. Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, wird im Debye-Fall eine identische exponentielle Zeitabhängigkeit für alle relaxierenden Einheiten angenommen. Die orbitale Relaxation in FeCr_2S_4 zeigt eine für glasartige Systeme typische Verbreiterung, die üblicherweise einer von Unordnung verursachten heterogenen Verteilung von Relaxationszeiten zugeschrieben wird [Kremer und Schönhals 2003, Sillescu 1999, Ediger 2000].

Mit abnehmender Temperatur beobachtet man ein Schieben dieser Peaks zu kleineren Frequenzen, was der Verlangsamung der orbitalen Dynamik entspricht. Dies ist begleitet von einer gleichzeitigen weiteren Verbreiterung und einer Abnahme der Peak-Amplituden – ein Verhalten, das häufig in Orientierungsgläsern beobachtet wird. Es kann durch eine temperaturunabhängige Gauss-Verteilung von Energiebarrieren, die die Reorientierungsbewegung behindern, erklärt werden, was zu Verlustpeaks führt, deren Breite proportional zu $1/T$ ist [Birge *et al.* 1984].

Für eine quantitative Analyse sind in Abbildung 5.32 die wichtigsten Parameter aus den Fits zusammengetragen. Abbildung 5.32a zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationszeit $\tau(T)$ in Arrhenius-Darstellung. Man beobachtet mit abnehmender Temperatur eine kontinuierliche Zunahme der Relaxationszeit über mehrere Dekaden, typisch für glasartiges Einfrieren.

Anders als bei den meisten glasartigen Systemen, bei denen die Verlangsamung der Reorientierungsbewegung stärker als nach einem Arrhenius-Gesetz verläuft [Angell *et al.* 2000, Ediger *et al.* 1996], wird jedoch hier die Temperaturabhängigkeit bei kleinen Temperaturen schwächer und scheint bei einem Wert von etwa 0.1 s sogar zu sättigen. Für ein thermisch aktiviertes Verhalten würde man in der Arrhenius-Darstellung eine Gerade erwarten, wohingegen ein quantenmechanischer Tunnelprozess zu einem annähernd temperaturunabhängigen und damit konstanten $\tau(T)$ führt. Offenbar zeigt die orbitale Relaxation in FeCr_2S_4 einen weichen Übergang von thermisch aktiviertem ($T > 20$ K) zu einem rein tunnelartigen ($T < 2$ K) Reorientierungsverhalten. Dass tatsächlich Quantenfluktuationen den Glasübergang unterdrücken können, wurde bereits theoretisch für ein Protonenglas gezeigt [Dobrosavljević und Stratt 1987]. Bei kanonischen Glasbildnern wird der Glasübergang üblicherweise bei einer Relaxationszeit von 100 s definiert. Dieser Wert wird für die Orbitale in FeCr_2S_4 aufgrund der Tunnelprozesse offenbar nie erreicht, so dass angenommen ein Glaszustand im eigentlichen Sinn vielleicht gar nicht realisiert wird. Jedoch sind Relaxationszeiten im Bereich 0.1 ~ 1 s für elektronische Freiheitsgrade in der Tat extrem langsam und können nur verstanden werden, wenn man die enge Kopplung der orbitalen Freiheitsgrade an das Gitter berücksichtigt.

In Abbildung 5.32b ist die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ in der Darstellung $\Delta\varepsilon T$ aufgetragen. Im Bereich $T > 5$ K ist $\Delta\varepsilon T$ konstant, was einem Curie-artigen Verhalten von $\Delta\varepsilon$ entspricht und charakteristisch für nicht-wechselwirkende Orbitale ist. Unterhalb von etwa 5 K beginnt $\Delta\varepsilon T$, mit abnehmender Temperatur abzufallen, was auf ein statisches Einfrieren eines signifikanten Anteils der reorientierenden Orbitale hinweist, die dann nicht mehr am Relaxationsprozess teilnehmen können. Dies entspricht einer Art „ausgeschmierten Phasenübergang“, bei dem eine gewisse Anzahl an Orbitalen in zufälligen Ausrichtungen fixiert wird, während die restlichen noch mit Hilfe von Tunnelprozessen Reorientierungsbewegungen durchführen können.

Abbildung 5.32d zeigt die Temperaturabhängigkeit des Breitenparameters α der Cole-Cole-Funktion (siehe Gleichungen (2.12) auf Seite 11). Dabei entspricht $\alpha = 0$ einem Debye-förmigen Verlustpeak, wohingegen $\alpha > 0$ ein Maß für die symmetrische Verbreiterung des Peaks ist. Mit abnehmender Temperatur nimmt hier α linear zu. Ein solches Verhalten ergibt sich unter der Annahme, dass die Reorientierungsbewegung von einer Gauss-Verteilung von Energiebarrieren bestimmt wird [Birge *et al.* 1984]. Wie bei Abbildung 5.32b diskutiert, nimmt durch ein kooperatives statisches Einfrieren bereits ein endlicher Anteil der Orbitale nicht mehr am Relaxationsprozess teil. Diese „gequenchete Unordnung“, die aus eingefrorenen Orbitalen und lokalen Spannungsfeldern resultiert, führt zu lokal variierenden Energiebarrieren und zu einer symmetrischen und breiten Verteilung von Relaxationszeiten [Fichtl *et al.* 2004]. Das lineare Verhalten von $\alpha(T)$ entspricht Verlustpeaks, deren Breite proportional zu $1/T$ ist. Eine lineare Extrapolation von $\alpha(T)$ führt zu einer Debye-förmigen Relaxation mit einer diskreten Energiebarriere für Temperaturen $T > 20$ K, wohingegen für $T \rightarrow 0$ K die Verteilung der Relaxationszeiten nahezu unendlich breit wird.

Abbildung 5.32c zeigt den aus den Fits ermittelten spezifischen DC-Widerstand ρ_{DC} in Arrhenius-Darstellung (**Symbole**). Man erkennt eine perfekte Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vierpunkt-DC-Messung (**Linie**), die im Bereich $T > 19$ K durchgeführt wurde. Oberhalb von etwa 14 K ($1/T \approx 0.07 \text{ K}^{-1}$) verläuft $\rho_{\text{DC}}(T) = 1/\sigma_{\text{DC}}(T)$ thermisch aktiviert mit einer Energiebarriere von etwa 23 meV. Bei kleineren Temperaturen wird die Temperaturabhängigkeit von $\rho_{\text{DC}}(T)$ sukzessive schwächer und wird für $T < 3$ K nahezu konstant, was auf Ladungstransport durch Tunneln hinweist. Im Einschub der Abbildung 5.32c ist die Temperaturabhängigkeit des Exponenten s des UDR-Potenzgesetzes (Gleichungen (2.20) auf Seite 15) dargestellt, das die von Hüpfleitung dominierte AC-Leitfähigkeit beschreibt. Mit abnehmender Temperatur steigt $s(T)$ an und erreicht bei kleinen Temperaturen etwa Eins. Dieser Verlauf kann tatsächlich innerhalb

eines Modells für Hüpfleitung via Polaronen-Tunneln [Elliott 1987] beschrieben werden (**Linie**).

Somit zeigen sowohl die Reorientierungsbewegung der Orbitale als auch der Ladungstransport eine Dynamik, die von Tunnelprozessen dominiert wird. Interessanterweise scheint der Temperaturbereich, in dem das Tunneln zum Vorschein kommt, für τ und ρ_{DC} identisch zu sein, und die Kurven von Abbildung 5.32a und 5.32c können sogar nahezu perfekt multiplikativ aufeinander skaliert werden. Dies könnte so interpretiert werden, dass sowohl die Umorientierung der elektronischen Ladungsverteilung als auch das Hüpfen der lokalisierten Elektronen über eine starke Elektron-Phonon-Kopplung mit derselben Art von struktureller Umordnung einher gehen, die dann die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Größen bestimmt. Für den Ladungstransport bestätigt sich dieses Szenario durch den Hinweis auf polaronische Ladungsträger im Verlauf von $s(T)$ [Fichtl *et al.* 2004].

Dielektrische Messungen an dem zu FeCr_2S_4 isostrukturellen FeSc_2S_4 deuten auch in diesem System auf einen orbitalen Glaszustand hin [Büttgen *et al.* 2004, Fichtl *et al.* 2005a]. Anders als in FeCr_2S_4 ist in FeSc_2S_4 der Spinell-*B*-Platz unmagnetisch (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 54), und das System ist mit einem Frustrationsparameter von mehr als 900 auf dem magnetischen Sektor extrem stark geometrisch frustriert [Fritsch *et al.* 2004].

5.3.5 Zusammenfassung FeCr_2S_4

Die dielektrischen Messungen an ein- und polykristallinem FeCr_2S_4 ergeben zusammen mit den Messungen der spezifischen Wärme erstmals den klaren Nachweis eines glasartigen Einfrierens orbitaler Freiheitsgrade bei tiefen Temperaturen. Dabei werden typische glasartige Eigenschaften beobachtet: ein breites Maximum in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, eine Rest-Entropie beim Temperatur-Nullpunkt, eine kontinuierliche Verlangsamung der orbitalen Dynamik sowie Relaxationsverhalten mit gegenüber Debye-Peaks verbreiterten Verlustmaxima. Die dielektrische Aktivität der elektronischen Orbitale der tetraedrisch koordinierten, Jahn-Teller-aktiven Fe^{2+} -Ionen, erfolgt über den Jahn-Teller-Effekt durch die damit verbundene Verschiebung der Ligandenumgebung.

Gegen den Temperatur-Nullpunkt folgt die Wärmekapazität im Einkristall einem T^2 -Gesetz, wie es theoretisch für Jahn-Teller-Gläser vorhergesagt wurde [Ivanov *et al.* 1983]. Die dielektrischen Ergebnisse zeigen, dass Gauss-verteilte Energiebarrieren die Dynamik der orbitalen Reorientierungen bestimmen, wobei diese Gauss-Verteilung zu einer Verteilung von Relaxationszeiten führt, die für $T \rightarrow 0$ K nahezu unendlich breit wird. Die orbitale Relaxationsdynamik in FeCr_2S_4 verlangsamt sich beim Abkühlen über sechs Größenordnungen. Anders als bei einem konventionellen Glasübergang wird jedoch ein gänzlich Einfrieren der Orbitale durch quantenmechanisches Tunneln unterdrückt, was zu einer konstanten Tieftemperatur-Relaxationszeit von $\tau \approx 10^{-1}$ s führt. Der Ladungstransport in FeCr_2S_4 wird bei tiefen Temperaturen von Tunnelprozessen polaronischer Ladungsträger bestimmt.

Gründet in den meisten glasbildenden Materialien der Glaszustand auf einer Zufälligkeit in der Anordnung der einfrierenden Einheiten, so könnte in FeCr_2S_4 der geometrischen Frustration der orbitalen Momente des Fe^{2+} -Ions eine gewisse Rolle zukommen. Der Vergleich der Ergebnisse an den einkristallinen, auf den Schwefelplätzen leicht Chlor-dotierten Proben, mit den Messungen am stöchiometrischen Polykristall deutet jedoch zunächst auf einen großen Einfluss der Dotierung auf die Dynamik der Orbitale: In ideal stöchiometrischem FeCr_2S_4 wollen die Orbitale ordnen, die Unordnung im leicht dotierten System unterdrückt jedoch einen kooperativen Jahn-Teller-Effekt und damit den Übergang in einen langreichweitig orbital geordneten Zustand. Ähnliches wird beispielsweise durch freie Ladungsträger im Fall von Sauerstoffüberschuss in LaMnO_3 beobachtet [Huang *et al.* 1997]. Ungeachtet dieses Dotierungseinflusses unterstreicht jedoch die relativ geringe Temperatur, bei der im Polykristall der kooperative Jahn-Teller-Effekt einsetzt, auch die

Rolle der Frustration, und so wäre eine alternative Erklärung, dass der orbitale Glaszustand von der geometrischen Frustration der Fe^{2+} -Ionen getrieben wird und die genaue Stöchiometrie des Systems eine untergeordnete Rolle spielt. In diesem Szenario würde eine marginale strukturelle Unordnung, wie sie im Polykristall gegeben ist, den im Einkristall beobachteten Glaszustand verhindern und zu orbitaler Ordnung führen. Welche Bedeutung der geometrischen Frustration genau zukommt, ist jedoch bislang nicht endgültig geklärt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ungewöhnliche Grundzustände in verschiedenen poly- und einkristallinen Thiospinellsystemen mit dielektrischer Spektroskopie und Polarisationsmessungen untersucht. Elektronenorbitale spielen bei den beobachteten Phänomenen eine zentrale Rolle, da sie nicht nur magnetische Wechselwirkungen vermitteln und über Ferroelektrizität bestimmen können (\rightarrow Multiferroika), sondern auch für strukturelle Jahn-Teller-Verzerrungen verantwortlich sind (\rightarrow orbitale Ordnung).

Motiviert von früheren, ungewöhnlichen Ergebnissen experimenteller Untersuchungen an CdCr_2S_4 – unter anderem negativer thermischer Ausdehnung bei gleichzeitig unerwarteter Verbreiterung der Diffraktionslinien [Martin *et al.* 1969, Göbel 1976] sowie großen Magnetwiderstandseffekten [Lehmann und Robbins 1966] – sollten dielektrische Untersuchungen helfen, die zugrunde liegenden Mechanismen aufzuklären. Dabei wurde in CdCr_2S_4 ein in der Natur sehr selten vorkommender Zustand gefunden, in dem ein ferromagnetisches System gleichzeitig auch elektrisch geordnet vorliegt. Bereits seit den 1950er Jahren wird nach solchen *Multiferroika* gesucht [Smolenskii und Ioffe 1958], und als 1966 mit Nickel-Jod-Borazit das erste Material mit ferromagnetischer und ferroelektrischer Ordnung entdeckt wurde [Ascher *et al.* 1966], etablierten sich Multiferroika als wichtiger Forschungsgegenstand der Festkörperphysik, der besonders in den 1990er Jahren nochmals ein deutlich gesteigertes Interesse erfahren hat. Dies ist vor allem darin begründet, dass Multiferroika im Falle einer ausgeprägten Kopplung der verschiedenen Ordnungen Quelle ungewöhnlicher physikalischer Eigenschaften sein können, wie z.B. dem *magnetokapazitiven (MC) Effekt*. Eine signifikante Kopplung zwischen magnetischer und elektrischer Ordnung kann dabei nur in Systemen mit hohen magnetischen und elektrischen Suszeptibilitäten gefunden werden, wofür ferromagnetische Ferroelektrika geradezu prädestiniert sind. In den bisher bekannten Multiferroika sind die magnetokapazitiven Kopplungen allerdings bis auf wenige Ausnahmen [Goto *et al.* 2004, Hur *et al.* 2004, Rogado *et al.* 2005, Subramanian *et al.* 2006] nur sehr schwach ausgeprägt und treten darüberhinaus nur bei tiefen Temperaturen auf, was bislang eventuelle technische Anwendungen in weite Ferne rückte. Die 2003 in TbMnO_3 gefundenen Erhöhungen der Permittivität um etwa 10 % bei 12 K unter Anlegen eines Magnetfeldes wurden bereits als „riesig“ bezeichnet [Kimura *et al.* 2003]. Im Rahmen dieser Arbeit ist es nun gelungen, in verschiedenen Chrom-basierten Chalkogenid-Spinellen (CdCr_2S_4 , CdCr_2Se_4 und HgCr_2S_4 , teilweise auch dotiert) einen multiferroischen Zustand nachzuweisen, in dem die Kopplung des elektrischen an den magnetischen Ordnungsparameter sehr viel stärker ist und die Ordnungstemperaturen zum Teil deutlich über dem Siedepunkt von Stickstoff liegen.

CdCr_2S_4 und CdCr_2Se_4 ordnen bei 84 K bzw. 125 K ferromagnetisch, wohingegen HgCr_2S_4 einen komplexen antiferromagnetischen Grundzustand einnimmt: Die Spins ordnen sich hier als Folge magnetischer Frustrationseffekte zu einer Spiralstruktur an und lassen sich durch Anlegen moderater Magnetfelder in einen ferromagnetischen Zustand schalten [Tsurkan *et al.* 2006]. Was die elektrische Ordnung betrifft, zeigen diese Systeme ein Verhalten, das mit dielektrischer Spektroskopie und Polarisationsmessungen einem Relaxor-ferroelektrischen Zustand zugeordnet werden konnte. Das Einsetzen der Magnetisierung verursacht eine starke Beschleunigung der dielektrischen Relaxationsdynamik und resultiert in einem steilen Anstieg der dielektrischen Konstante im Bereich der magnetischen Ordnungstemperatur. Das Anlegen eines externen Magnetfeldes verstärkt die ferromagnetischen Korrelationen und führt dementsprechend ebenfalls

zu deutlich erhöhten Werten der Permittivität. In CdCr_2S_4 beträgt bei einer Anregungsfrequenz des elektrischen Feldes von 9.5 Hz und einem Magnetfeld von 5 T die relative Erhöhung der dielektrischen Konstante bereits bis zu 500 % gegenüber den Werten ohne Magnetfeld, und bei 10 T wird sogar ein Ansteigen der Permittivität um bis zu 3000 % beobachtet – mit den höchsten je in einem Material gefundenen Werten ein wahrlich „kolossaler“ magnetokapazitiver (CMC-) Effekt. In HgCr_2S_4 erweist sich die magnetokapazitive Kopplung sogar als nochmals stärker und führt bereits bei kleineren Magnetfeldern (5 T) bei 30 kHz zu einem CMC-Effekt von mehr als 10 000 %, obwohl das System nicht langreichweitig ferromagnetisch ordnet. Gleichzeitig werden in HgCr_2S_4 ausgeprägte negative Magnetwiderstandseffekte (CMR) beobachtet, die den DC-Widerstand bei abgeschaltetem Magnetfeld um mehr als sechs Zehnerpotenzen gegenüber der Messung bei 5 T erhöhen. Diese Werte übertreffen die in den meisten CMR-Manganaten gefundenen Werte deutlich [Chahara *et al.* 1993, von Helmolt *et al.* 1993, Jin *et al.* 1994, Ramirez 1997, Dagotto *et al.* 2001, Kim *et al.* 2002]. Der Grund für das außergewöhnliche Verhalten dieses Materials wird in der starken magnetischen Frustration vermutet, die zu einem komplexen antiferromagnetischen Spiralstruktur-Grundzustand führt, der mit ferromagnetischen Fluktuationen konkurriert. Die beobachteten CMR-Effekte in HgCr_2S_4 lassen sich durch eine Reduktion der Streuung der Leitungselektronen an den Chrom-Spins aufgrund deren Ausrichtung im externen Magnetfeld erklären. Bei ferromagnetischen Halbleitern mit kleinen Ladungsträger-Konzentrationen kann dieser Effekt einen sehr großen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben [Majumdar und Littlewood 1998].

Gemäß strukturellen Untersuchungen [Göbel 1976, Tsurkan *et al.* 2006] befinden sich CdCr_2S_4 , CdCr_2Se_4 und HgCr_2S_4 nahe an einer strukturellen Instabilität, und eine „off-center“-Verschiebung der Cr^{3+} -Ionen scheint möglich. In Kombination mit Frustrationseffekten kann eine polare off-center-Verschiebung zu einem Relaxor-ferroelektrischen Zustand führen. Die Kopplung der Relaxationsdynamik an den magnetischen Ordnungsparameter lässt sich durch ein Aufweichen des Gitters mittels Austausch-Striktion erklären, und das Ausbleiben eines langreichweitigen strukturellen Übergangs ist mit dem Relaxor-ferroelektrischen Zustand vereinbar. Doch wie können elektrische und magnetische Ordnung überhaupt gleichzeitig in einer Phase existieren, wo doch gewöhnliche Ferroelektrizität die d^0 -Konfiguration eines Ions vorauszusetzen scheint, für den Magnetismus jedoch ungepaarte Spins benötigt werden? Das Hauptargument für die Notwendigkeit einer d^0 -Konfiguration für ferroelektrische Ordnung besteht darin, dass andernfalls bei einem Jahn-Teller-aktiven Ion ein Jahn-Teller-Übergang erwartet wird, der eine unpolare strukturelle Verzerrung mit sich bringt, die gegenüber einer polaren Verzerrung ohne Symmetriezentrum der dominierende strukturelle Effekt ist [Hill 2000]. Da die Cr^{3+} -Ionen mit ihrer $3d^3$ -Konfiguration in den Spinellsystemen jedoch ein halb gefülltes t_{2g} -Niveau besitzen, sind diese ebensowenig Jahn-Teller-aktiv wie d^0 -Ionen, und so lässt sich ferroelektrisches Verhalten durch die polare Verschiebung dieses Ions wie bei den herkömmlichen Ferroelektrika erreichen, ohne auf kompliziertere Szenarien wie elektronische Ferroelektrizität zurückgreifen zu müssen. Durch ihren Spin von $3/2$ bestimmen die Cr^{3+} -Ionen gleichzeitig auch das magnetische Verhalten in den vorgestellten Systemen.

Messungen an unterschiedlich dotierten Proben ergaben, dass der CMC-Effekt in Spinellen relativ sensibel auf Details der Probenpräparation und auf die Störstellenkonzentration reagiert. In den untersuchten Einkristallen befindet sich herstellungsbedingt im Sub-Prozent-Bereich Chlor auf den Schwefelplätzen, und in ideal stöchiometrischen Polykristallen kann der MC-Effekt nicht beobachtet werden. Die Phänomene erweisen sich dagegen als unempfindlich gegenüber einem kompletten Austausch des Chalkogenid-Ions, wie die Messungen an CdCr_2S_4 und CdCr_2Se_4 zeigen. Jüngste Ergebnisse an CdCr_2S_4 -Einkristallen, die statt mit Chlor mit Brom als Transportmittel hergestellt wurden, zeigen jedoch, dass nicht allein die Chlor-Ionen für die beobachteten

Effekte verantwortlich sein können, da in den mit Brom hergestellten Proben ein sehr ähnliches Verhalten wie in den in dieser Arbeit vorgestellten Einkristallen gefunden wurde. Auch in Indium-dotierten Polykristallen (ebenfalls ohne Chlor hergestellt) scheinen sich die beobachteten Effekte reproduzieren zu lassen.

Die bisherigen dielektrischen Untersuchungen können keinen endgültigen Aufschluss über den mikroskopischen Ursprung dieses komplexen Verhaltens liefern, und so kann insbesondere über die Herkunft der polaren Momente bislang nur spekuliert werden. Kontakteffekte lassen sich jedoch ausschließen, und ein dominanter Einfluss von Ladungstransport gilt als unwahrscheinlich. Dennoch könnten prinzipiell auch intrinsische Maxwell-Wagner-Mechanismen an der Probenoberfläche zu dem beobachteten Verhalten führen [Lunkenheimer *et al.* 2005, Toda 1972]. Alternativ sind noch exotischere Szenarien wie z.B. elektronische Ferroelektrizität aufgrund von Ladungsordnung und/oder einer Kopplung des Elektronensystems an das Gitter vorstellbar [Monceau *et al.* 2001, Starešinić *et al.* 2006, Ikeda *et al.* 2005]. Für eine endgültige Erklärung der beobachteten Phänomene sind jedoch weitere systematische Studien nötig, was gegenwärtig auch in dieser Arbeitsgruppe vorgenommen wird.

Bei den multiferroischen Systemen wurde die Jahn-Teller-Inaktivität benötigt, um unpolare strukturelle Verzerrungen zu unterdrücken und somit ferroelektrische Ordnung zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu spielt in FeCr_2S_4 gerade der Jahn-Teller-Effekt eine wichtige Rolle bei den beobachteten Phänomenen.

Die Ergebnisse an CdCr_2S_4 und HgCr_2S_4 (und verwandten Systemen) haben sehr viel „spannende Physik“ hervorgebracht, die gleichzeitig auch einige neue Fragen aufgeworfen hat, beispielsweise, welche Rolle Frustrationseffekten bei den beobachteten physikalischen Eigenschaften zukommt. Die Neigung von Spinellen zu geometrischer Frustration war bereits bekannt, insbesondere aus verschiedenen Arbeiten der Arbeitsgruppe [Fritsch *et al.* 2004, Tsurkan *et al.* 2005]. Was die Spin-Momente betrifft, führt Frustration beispielsweise in HgCr_2S_4 zu der beobachteten antiferromagnetischen Spiralstruktur, die mit ferromagnetischen Wechselwirkungen konkurriert. Ganz anders kann sich die Frustration bezüglich der orbitalen Freiheitsgrade äußern, wie im Rahmen dieser Arbeit in FeCr_2S_4 bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde.

In diesem System sind die tetraedrisch von Schwefel-Ionen umgebenen Fe^{2+} -Ionen auf den Spinell-A-Plätzen Jahn-Teller-aktiv. Für sie wird bei tiefen Temperaturen ein Übergang zu orbitaler Ordnung erwartet. In Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurden jedoch bereits von Lotgering *et al.* [1975] Anzeichen für eine Unterdrückung des Zustands der orbitalen Ordnung gefunden. Erste Ergebnisse von am Lehrstuhl durchgeführten Untersuchungen der spezifischen Wärme [Büttgen *et al.* 2004, Fichtl *et al.* 2005b] sowie der Magnetisierung und thermischen Ausdehnung [Fichtl *et al.* 2004] an ein- und polykristallinem FeCr_2S_4 hatten im Einkristall auf einen Phasenübergang bei etwa 10 K hingewiesen, der im einkristallinen System vollkommen unterdrückt schien. Da FeCr_2S_4 bei diesen Temperaturen magnetisch vollkommen geordnet ist und somit für die Elektronen nur *orbitale* Freiheitsgrade verbleiben, lag es nahe, diesen Phasenübergang einer Ordnung der Elektronenorbitale zuzuordnen.

Doch was würde die im Einkristall beobachtete Unterdrückung dieses Ordnungsübergangs bedeuten? Eine Unordnung der Orbitale bis zu den tiefsten Temperaturen? Ein glasartiger, stark entarteter Grundzustand in den strukturell perfekt langreichweitig geordneten Kristallen, ähnlich dem Verhalten von Spin- und Orientierungsgläsern? Ein neuer Zustand „glasartiger Elektronen“, sozusagen ein „*orbitales Glas*“?

Tatsächlich gelang im Rahmen dieser Arbeit durch dielektrische Messungen zusammen mit den Ergebnissen der spezifischen Wärme erstmals der Nachweis eines glasartigen Einfrierens orbitaler Freiheitsgrade. Die kontinuierliche Verlangsamung der orbitalen „Reorientierungsbewegung“ kann

dabei über mehrere Größenordnungen hinweg bis in den Millisekundenbereich beobachtet werden. Dazu wurden sowohl Einkristalle als auch polykristallines Material untersucht. Bedingt durch das Herstellungsverfahren sind in den verwendeten Einkristallen etwa 1% der Schwefelplätze von Chlor-Ionen besetzt, wohingegen die Polykristalle als ideal stöchiometrisch charakterisiert wurden.

Während die spezifische Wärmekapazität in den Polykristallen mit einer λ -förmigen Anomalie bei etwa 10 K den Übergang zur orbitalen Ordnung markiert, werden in den Einkristallen mit einem breiten Maximum in der Temperaturabhängigkeit von C/T sowie einer Rest-Entropie beim Temperatur-Nullpunkt typische glasartige Eigenschaften gefunden. Gegen den Temperatur-Nullpunkt folgt die Wärmekapazität im Einkristall einem T^2 -Gesetz, wie es in der Literatur für Jahn-Teller-Gläser vorhergesagt wird [Ivanov *et al.* 1983].

In den Messungen der dielektrischen Spektroskopie wird an den Einkristallen bei Temperaturen unterhalb von etwa 10 K relaxatorisches Verhalten beobachtet, das der Dynamik der reorientierenden Elektronenorbitale der Fe^{2+} -Ionen zugeordnet werden kann. Die dielektrische Aktivität der Fe^{2+} -Orbitale erfolgt dabei über den Jahn-Teller-Effekt durch die damit verbundene Verschiebung der Ligandenumgebung. Die Verlustmaxima dieser Relaxation sind gegenüber Debye-Peaks deutlich verbreitert, was typisch ist für ein glasartiges Verhalten. Beim Abkühlen wird nun eine kontinuierliche Verlangsamung der orbitalen Reorientierungsbewegungen über sechs Größenordnungen beobachtet, ähnlich dem glasartigen Einfrieren kanonischer Glasbildner. Anders als bei einem konventionellen Glasübergang scheinen bei den tiefsten Temperaturen Tunneleffekte einen kompletten Stillstand der orbitalen Reorientierungen zu unterdrücken, so dass eine konstante Tieftemperatur-Relaxationszeit von $\tau \approx 10^{-1}$ s gefunden wird. Bei den dielektrischen Messungen am Polykristall werden hingegen keine Anzeichen relaxatorischen Verhaltens beobachtet. Der Ladungstransport bei tiefen Temperaturen konnte Tunnelprozessen polaronischer Ladungsträger zugeordnet werden.

Insgesamt ließ sich somit in FeCr_2S_4 bei höheren Temperaturen ein Zustand orbitaler Flüssigkeit feststellen, der beim Abkühlen im Fall des Polykristalls in orbitale Ordnung übergeht, wohingegen die Orbitale im Einkristall kontinuierlich glasartig einfrieren. Vor dem Hintergrund, dass die untersuchten Einkristalle leicht dotiert sind, die Polykristalle hingegen stöchiometrisch, weisen die Ergebnisse auf einen großen Einfluss der Dotierung auf die orbitale Dynamik hin: Die Orbitale in ideal stöchiometrischem FeCr_2S_4 wollen ordnen, die Unordnung im leicht dotierten System unterdrückt jedoch einen kooperativen Jahn-Teller-Effekt und damit den Übergang in einen langreichweitig orbital geordneten Zustand. Die relativ niedrige Temperatur, bei der im Polykristall der kooperative Jahn-Teller-Effekt einsetzt, unterstreicht jedoch auch die Rolle der geometrischen Frustration in FeCr_2S_4 , und so wäre eine alternative Erklärung, dass die genaue Stöchiometrie des Systems eine untergeordnete Rolle spielt und der orbitale Glaszustand von der geometrischen Frustration der Fe^{2+} -Ionen getrieben wird. In diesem Szenario würde eine marginale strukturelle Unordnung, wie sie im Polykristall gegeben ist, den im Einkristall beobachteten Glaszustand verhindern und zu orbitaler Ordnung führen. Für ein umfassenderes Verständnis sind jedoch weitere systematische Untersuchungen nötig.

Die ohnehin bereits große Bandbreite reichhaltiger Physik in Spinellsystemen (z.B. Supraleitung, metallische Leitfähigkeit, halbleitendes und isolierendes Verhalten, Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus, spirale Strukturen, CMR-Effekt,...) wurde im Rahmen dieser Arbeit nochmals um mehrere außergewöhnliche neue Eigenschaften erweitert: Multiferrozität, CMC-Effekt und orbitaler Glaszustand. Die geometrische Frustration der Spinellstruktur mag dabei für einige Phänomene eine zentrale Rolle spielen, wenngleich dies bislang nicht endgültig geklärt ist. Steht auch für die untersuchten Materialien noch kein unmittelbarer industrieller Einsatz in Aussicht,

so wurde doch beispielsweise mit den hohen Temperaturen und Amplituden des CMC-Effekts in den vorgestellten Spinellen gewissermaßen ein „Quantensprung“ in Richtung technischer Anwendungen gemacht, der an die Entwicklung bei den Hoch- T_C -Supraleitern erinnern mag. Die enge Kopplung der Relaxationsdynamik bzw. der elektronischen Orbitale an magnetische und strukturelle Freiheitsgrade lässt auf zukünftige neuartige Anwendungen in der modernen Elektronik („Spintronik“, „Orbitronik“) hoffen [Fiebig 2005, Tokura und Nagaosa 2000].

Literaturverzeichnis

- Aebischer, C., D. Baeriswyl und R. M. Noack, *Dielectric Catastrophe at the Mott Transition*, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 468 (2001).
- Anderson, P. W., *Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites*, *Phys. Rev.*, **102**, 1008 (1956).
- Anderson, P. W., *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, *Phys. Rev.*, **109**, 1492 (1958).
- Anderson, P. W., *Resonating valence bonds: A new kind of insulator?*, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 153 (1973).
- Anderson, P. W., B. I. Halperin und C. M. Varma, *Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses*, *Philos. Mag.*, **25**, 1 (1972).
- Ando, K., Y. Nishihara, T. Okuda und T. Tsushima, *Hall effect and magnetoresistance in $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$* , *J. Appl. Phys.*, **50**, 1917 (1979).
- Angell, C. A., K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan und S. W. Martin, *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*, *J. Appl. Phys.*, **88**, 3113 (2000).
- Arrhenius, S., *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker in Säuren*, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 226 (1889).
- Ascher, E., H. Rieder, H. Schmid und H. Stössel, *Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite $Ni_3B_7O_{13}I$* , *J. Appl. Phys.*, **37**, 1404 (1966).
- Astrov, D. N., *The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics*, *Sov. Phys.-JETP*, **11**, 708 (1960).
- Babinskiĭ, A. V., S. L. Ginzburg, E. I. Golovenchits und V. A. Sanina, *Orbital glass induced by 2D antiferromagnetic fluctuations in Eu_2CuO_4* , *JETP Lett.*, **57**, 299 (1993).
- Baltzer, P. K., H. W. Lehmann und M. Robbins, *Insulating Ferromagnetic Spinel*, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 493 (1965).
- Bergmann, L. und C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6. Festkörper, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1992).
- Bethe, H. A., *Termaufspaltung in Kristallen*, *Ann. Phys.*, **5**, 133 (1929).
- Bevington, P. R., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- Binasch, G., P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, *Phys. Rev. B*, **39**, 4828 (1989).
- Binder, K. und J. D. Reger, *Theory of orientational glasses models, concepts, simulations*, *Adv. Phys.*, **41**, 547 (1992).

- Binder, K. und A. P. Young, *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801 (1986).
- Birge, N. O., Y. H. Jeong, S. R. Nagel, S. Bhattacharya und S. Susman, *Distribution of relaxation times in $(KBr)_{0.5}(KCN)_{0.5}$* , *Phys. Rev. B*, **30**, 2306 (1984).
- Blinc, R. und B. Žekš, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1974).
- Böhmer, R., M. Maglione, P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Radiofrequency Dielectric Measurements at Temperatures from 10 to 450 K*, *J. Appl. Phys.*, **65**, 901 (1989).
- Böttcher, C. J. F., *Theory of Electric Polarization, vol. I: Dielectrics in Static Fields*, Elsevier, Brussels (1973).
- Böttcher, C. J. F. und P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization, vol. II: Dielectrics in Time-Dependent Fields*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1978).
- Bramwell, S. T. und M. J. P. Gingras, *Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials*, *Science*, **294**, 1495 (2001).
- Brand, R., *Breitbandige dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik plastischer Kristalle*, Dissertation, Berlin (2001).
- Brossard, L., J. L. Dormann, L. Goldstein, P. Gibart und P. Renaudin, *Second-Order Phase Transition in $FeCr_2S_4$ Investigated by Mössbauer Spectroscopy: An Example Of Orbital Parato-Ferromagnetism Transition*, *Phys. Rev. B*, **20**, 2933 (1979).
- Brown, W. F., R. M. Hornreich und S. Shtrikman, *Upper Bound On Magnetoelectric Susceptibility*, *Phys. Rev.*, **168**, 574 (1968).
- Büttgen, N., J. Hemberger, V. Fritsch, A. Krimmel, M. Mücksch, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, V. Tsurkan und A. Loidl, *Orbital Physics in Sulpho Spinels: Ordered, Liquid and Glassy Ground States*, *New J. Phys.*, **6**, 191 (2004).
- Callen, E., *Optical Absorption Edge of Magnetic Semiconductors*, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1045 (1968).
- Canals, B. und C. Lacroix, *Pyrochlore Antiferromagnet: A Three-Dimensional Quantum Spin Liquid*, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2933 (1998).
- Cao, D., F. Bridges, G. R. Kowach und A. P. Ramirez, *Frustrated soft modes and negative thermal expansion in ZrW_2O_8* , *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 215902 (2002).
- Castner, T. G., *The Dielectric Anomaly as the Insulator-Metal Transition is Approached from the Insulating Side*, *Philos. Mag. B*, **42**, 873 (1980).
- Catalan, G., *Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling*, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 102902 (2006).
- Catalan, G. und J. F. Scott, *Comments on "Giant Dielectric Response in the One-Dimensional Charge-Ordered Semiconductor $(NbSe_4)_3I$ " and "Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in $HgCr_2S_4$ "*, *arXiv: cond-mat*, **0607500** (2006).

- Chahara, K.-i., T. Ohno, M. Kasai und Y. Kozono, *Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990 (1993).
- Cohen, R. E., *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*, *Nature*, **358**, 136 (1992).
- Cole, K. S. und R. H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics*, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- Cross, L. E., *Relaxor Ferroelectrics*, *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
- Curie, P., *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*, *J. Physique*, **3**, 393 (1894).
- Cwik, M., T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann und M. Braden, *Crystal and magnetic structure of LaTiO₃: Evidence for nondegenerate t_{2g} orbitals*, *Phys. Rev. B*, **68**, 060401 (2003).
- Dagotto, E., T. Hotta und A. Moreo, *Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation*, *Phys. Rep.*, **344**, 1 (2001).
- Davidson, D. W. und R. H. Cole, *Dielectric Relaxation in Glycerine*, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417 (1950).
- Debye, P., *Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren*, *Phys. Z.*, **3**, 97 (1912).
- Debye, P., *Polar molecules*, Chemical catalog, reprinted by Dover (1929).
- Dobrosavljević, V. und R. M. Strat, *Mean-field theory of the proton glass*, *Phys. Rev. B*, **36**, 8484 (1987).
- Dunitz, J. D. und L. E. Orgel, *Electronic properties of transition-metal oxides I – Distortions from cubic symmetry*, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20 (1957).
- Dzyaloshinskii, I. E., *On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets*, *Sov. Phys.-JETP*, **10**, 628 (1960).
- Ederer, C. und N. A. Spaldin, *Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **9**, 128 (2006).
- Ediger, M. D., *Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 99 (2000).
- Ediger, M. D., C. A. Angell und S. R. Nagel, *Supercooled Liquids and Glasses*, *J. Phys. Chem. Solids*, **100**, 13200 (1996).
- Eibschutz, M., S. Shtrikman und Y. Tenenbaum, *Magnetically induced electric field gradient in tetrahedral divalent iron: FeCr₂S₄*, *Phys. Lett. A*, **24**, 563 (1967).
- Elliott, S. R., *A.C. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors*, *Adv. Phys.*, **36**, 135 (1987).
- Falicov, L. M. und J. C. Kimball, *Simple Model for Semiconductor-Metal Transitions: SmB₆ and Transition-Metal Oxides*, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 997 (1969).
- Feiner, L. F., A. M. Oleś und J. Zaanen, *Quantum Melting of Magnetic Order due to Orbital Fluctuations*, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2799 (1997).

- Fennie, C. J. und K. M. Rabe, *Polar phonons and intrinsic dielectric response of the ferromagnetic insulating spinel CdCr_2S_4 from first principles*, *Phys. Rev. B*, **72**, 214123 (2005).
- Fichtl, R., *Ferromagnetische Resonanz in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ – Magnetokristalline Anisotropie*, Zulassungsarbeit zum Ersten Staatsexamen, Experimentalphysik V, Universität Augsburg (2002).
- Fichtl, R., P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Tsurkan und A. Loidl, *Orbital Freezing in FeCr_2S_4 Studied by Dielectric Spectroscopy*, *arXiv: cond-mat*, **0404737** (2004).
- Fichtl, R., P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Tsurkan und A. Loidl, *Glassy Freezing of Orbital Dynamics in FeCr_2S_4 and FeSc_2S_4* , *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2793 (2005a).
- Fichtl, R., V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Fritsch, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt und A. Loidl, *Orbital Freezing and Orbital Glass State in FeCr_2S_4* , *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 027601 (2005b).
- Fiebig, M., *Revival of the Magnetoelectric Effect*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, R123 (2005).
- Fiebig, M., T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev und R. V. Pisarev, *Observation of Coupled Magnetic and Electric Domains*, *Nature*, **419** (2002).
- Filippetti, A. und N. A. Hill, *Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites*, *Phys. Rev. B*, **65**, 195120 (2002).
- Fricke, H., *A Mathematical Treatment of the Electric Conductivity and Capacity of Disperse Systems I. The Electric Conductivity of a Suspension of Homogeneous Spheroids*, *Phys. Rev.*, **24**, 575 (1924).
- Fricke, H., *A Mathematical Treatment of the Electric Conductivity and Capacity of Disperse Systems II. The Capacity of a Suspension of Conducting Spheroids Surrounded by a Non-Conducting Membrane for a Current of Low Frequency*, *Phys. Rev.*, **26**, 678 (1925).
- Fricke, H., *The theory of electrolytic polarization*, *Phil. Mag.*, **14**, 310 (1932).
- Fritsch, V., J. Deisenhofer, R. Fichtl, J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, M. Mücksch, M. Nicklas, D. Samusi, J. D. Thompson, R. Tidecks, V. Tsurkan und A. Loidl, *Anisotropic Colossal Magnetoresistance Effects in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$* , *Phys. Rev. B*, **67**, 144419 (2003).
- Fritsch, V., J. Hemberger, N. Büttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl und V. Tsurkan, *Spin and Orbital Frustration in MnSc_2S_4 and FeSc_2S_4* , *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 116401 (2004).
- Fröhlich, H., *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, Oxford, 2. Auflage (1958).
- Fulcher, G. S., *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1923).
- Gehring, G. A., *On the microscopic theory of the magnetoelectric effect*, *Ferroelectrics*, **161**, 275 (1994).
- Glazounov, A. E. und A. K. Tagantsev, *Crossover in a non-analytical behaviour of dielectric non-linearity in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 8863 (1998).

- Göbel, H., *Local lattice distortions in chromium chalcogenide spinels at low temperatures*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **3**, 143 (1976).
- Goodenough, J. B., *Description of the outer d electrons in thiospinels*, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 261 (1969).
- Goto, T., T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez und Y. Tokura, *Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites*, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 257201 (2004).
- Grimes, N. W., *Off-Centre Ions In Compounds With Spinel Structure*, *Phil. Mag.*, **26**, 1217 (1972).
- Harbeke, G. und H. Pinch, *Magnetoabsorption in Single-Crystal Semiconducting Ferromagnetic Spinels*, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1090 (1966).
- Hastings, J. M. und L. M. Corliss, *Magnetic Structure and metamagnetism of HgCr_2S_4* , *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 9 (1968).
- Havriliak, S. und S. Negami, *A Complex Plane Analysis of Alpha-Dispersions in some Polymers*, *J. Polymer Sci. C*, **14**, 99 (1966).
- Havriliak, S. und S. Negami, *A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in some Polymers*, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
- He, L. X., J. B. Neaton, D. Vanderbilt und M. H. Cohen, *Lattice dielectric response of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from first principles*, *Phys. Rev. B*, **67**, 012103 (2003).
- Hellwege, K. H., *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 3. Auflage (1988).
- von Helmolt, R., J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer, *Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ Ferromagnetic Films*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993).
- Hemberger, J., *Dielektrische Spektroskopie am Orientierungsglasübergang*, Dissertation (1997).
- Hemberger, J., H.-A. Krug von Nidda, V. Fritsch, J. Deisenhofer, S. Lobina, T. Rudolf, P. Lunkenheimer, F. Lichtenberg, A. Loidl, D. Bruns und B. Büchner, *Evidence for Jahn-Teller Distortions at the Antiferromagnetic Transition in LaTiO_3* , *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 066403 (2003).
- Hemberger, J., P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan und A. Loidl, *Relaxor Ferroelectricity and Colossal Magnetocapacitive Coupling in Ferromagnetic CdCr_2S_4* , *Nature*, **434**, 364 (2005).
- Hemberger, J., P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. Weber, V. Tsurkan und A. Loidl, *Multiferroic behavior in CdCr_2X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}$)*, *Physica B*, **378-380**, 363 (2006a).
- Hemberger, J., P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. Weber, V. Tsurkan und A. Loidl, *Multiferroicity and Colossal Magneto-Capacitance in Cr-Thiospinels*, *Phase Trans.*, **79**, 1065 (2006b).
- Hess, H. F., K. DeConde, T. F. Rosenbaum und G. A. Thomas, *Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition*, *Phys. Rev. B*, **25**, 5578 (1982).
- Hill, N. A., *Why are there so few ferroelectrics?*, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6694 (2000).

- Hill, N. A. und A. Filippetti, *Why are there any magnetic ferroelectrics?*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242**, 976 (2002).
- von Hippel, A., *Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate*, *Rev. Mod. Phys.*, **22**, 221 (1950).
- Höchli, U. T., K. Knorr und A. Loidl, *Orientational glasses*, *Adv. Phys.*, **39**, 405 (1990).
- Homes, C. C., T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto und A. P. Ramirez, *Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide*, *Science*, **293**, 673 (2001).
- Huang, Q., A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng und R. L. Greene, *Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite*, *Phys. Rev. B*, **55**, 14987 (1997).
- Hughes, R. W., *Spinel Buying Guide* (2007). http://collectorfinejewelry.com/buyers_guide_spinel.htm
- Hur, N., S. Park, P. A. Sharma, J. A. Ahn, S. Guha und S.-W. Cheong, *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*, *Nature*, **429**, 392 (2004).
- Ikeda, N., H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe und H. Kitô, *Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4* , *Nature*, **436**, 1136 (2005).
- Ishihara, S., M. Yamanaka und N. Nagaosa, *Orbital liquid in perovskite transition-metal oxides*, *Phys. Rev. B*, **56**, 686 (1997).
- Ivanov, M. A., V. Y. Mitrofanov, L. D. Falkovskaya und A. Y. Fishman, *Random fields in disordered magnetics with Jahn-Teller ions*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **36**, 26 (1983).
- Jahn, H. A. und E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States: I. Orbital Degeneracy*, *Proc. R. Soc. London A*, **161**, 220 (1937).
- 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).
- Jonscher, A. K., *The 'universal' dielectric response*, *Nature*, **267**, 673 (1977).
- Jonscher, A. K., *Dielectric Relaxations in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London (1983).
- Kamba, S., V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas und M. Kosec, *Dielectric dispersion of the relaxer PLZT ceramics in the frequency range 20 Hz - 100 THz*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 497 (2000).
- Karonen, I., *Phase change heat pump* (2007). <http://www.wikipedia.com>
- Keimer, B., D. Casa, A. Ivanov, J. W. Lynn, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi und Y. Tokura, *Spin Dynamics and Orbital State in LaTiO_3* , *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3946 (2000).
- Khaliullin, G. und S. Maekawa, *Orbital Liquid in Three-Dimensional Mott Insulator: LaTiO_3* , *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3950 (2000).

- Khomskii, D. I. und M. V. Mostovoy, *Orbital ordering and frustrations*, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **36**, 9197 (2003).
- Kim, S. J., W. C. Kim, J. C. Sur und C. S. Kim, *Magnetic and electron transport properties in $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$* , *J. Magn. Magn. Mat.*, **239**, 100 (2002).
- Kimura, T., T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura, *Magnetic Control of Ferroelectric Polarization*, *Nature*, **426**, 55 (2003).
- Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, Wien (1999).
- Knorr, K. und A. Loidl, *Anomalous diffraction profiles of alkali-halide-alkali-cyanide mixed crystals*, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 460 (1986).
- Kopitzki, K., *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart, 2. Auflage (1989).
- Kremer, F. und A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (2003).
- Kugel', K. I. und D. I. Khomskii, *The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds*, *Sov. Phys.-Usp.*, **25**, 231 (1982).
- Kusters, R. M., J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy und W. Hayes, *Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$* , *Physica B*, **155**, 362 (1989).
- Lawes, G., A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm und A. P. Ramirez, *Magnetically Driven Ferroelectric Order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$* , *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 087205 (2005).
- Lehmann, H. W. und G. Harbeke, *Anomalous Absorption-Edge Shift in the Metamagnetic Temperature Range of HgCr_2S_4* , *Phys. Rev. B*, **1**, 319 (1970).
- Lehmann, H. W. und M. Robbins, *Electrical Transport Properties of the Insulating Ferromagnetic Spinels CdCr_2S_4 and CdCr_2Se_4* , *J. Appl. Phys.*, **37**, 1389 (1966).
- Levstik, A., C. Filipič, Z. Kutnjak, I. Levstik, R. Pirc, B. Tadić und R. Blinc, *Field-cooled and zero-field-cooled dielectric susceptibility in deuteron glasses*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2368 (1991).
- Levstik, A., Z. Kutnjak, C. Filipič und R. Pirc, *Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate*, *Phys. Rev. B*, **57**, 11204 (1998).
- Long, A. R., *Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors*, *Adv. Phys.*, **31**, 553 (1982).
- Lotgering, F. K., A. M. van Diepen und J. F. Olijhoek, *Mössbauer spectra of iron-chromium sulphospinels with varying metal ratio*, *Solid State Commun.*, **17**, 1149 (1975).
- Lotgering, F. K. und R. P. van Stapele, *Magnetic and electrical properties of copper containing sulphides and selenides with spinel structure*, *Solid State Commun.*, **5**, 143 (1967).
- Lottermoser, T., T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer und M. Fiebig, *Magnetic Phase Control by an Electric Field*, *Nature*, **430**, 541 (2004).
- Louca, D., J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. Röder und G. H. Kwei, *Correlation of local Jahn-Teller distortions to the magnetic/conductive states of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$* , *Phys. Rev. B*, **60**, 10378 (1999).

- Lunkenheimer, P., V. Bobnar, V. Pronin, A. Ritus, A. Volkov und A. Loidl, *Origin of apparent colossal dielectric constants*, *Phys. Rev. B*, **66** (2002).
- Lunkenheimer, P., R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, *Nonintrinsic Origin of the Colossal Dielectric Constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* , *Phys. Rev. B*, **70**, 172102 (2004).
- Lunkenheimer, P., R. Fichtl, J. Hemberger, V. Tsurkan und A. Loidl, *Relaxation Dynamics and Colossal Magnetocapacitive Effect in CdCr_2S_4* , *Phys. Rev. B*, **72**, 060103 (2005).
- Lunkenheimer, P., T. Götzfried, R. Fichtl, S. Weber, T. Rudolf, A. Loidl, A. Reller und S. Ebbinghaus, *Apparent Giant Dielectric Constants, Dielectric Relaxation, and ac-Conductivity of Hexagonal Perovskites $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{2.7}\text{B}\text{O}_{7.33}$ ($B = \text{Ru}, \text{Ir}$)*, *J. Solid State Chem.*, **179**, 3965 (2006a).
- Lunkenheimer, P., J. Hemberger, V. Tsurkan, D. Starešinić, K. Biljaković und A. Loidl, *REPLY to Comments on "Giant Dielectric Response in the One-Dimensional Charge-Ordered Semiconductor $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ " and "Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr_2S_4 "*, *arXiv: cond-mat*, **0701417** (2006b).
- Lunkenheimer, P., U. Schneider, R. Brand und A. Loidl, *Glassy dynamics*, *Contemp. Phys.*, **41**, 15 (2000).
- MacDonald, J. R., *Impedance spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York (1987).
- Majumdar, P. und P. B. Littlewood, *Dependence of magnetoresistivity on chargecarrier density in metallic ferromagnets and doped magnetic semiconductors*, *Nature*, **395**, 479 (1998).
- Martin, G. W., A. T. Kellogg, R. L. White, R. M. White und H. Pinch, *Exchangestriction in CdCr_2S_4 and CdCr_2Se_4* , *J. Appl. Phys.*, **40**, 1015 (1969).
- Mary, T., J. S. O. Evans, T. Vogt und A. W. Sleight, *Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 K in ZrW_2O_8* , *Science*, **272**, 90 (1996).
- Matsuno, K., T. Katsufuji, S. Mori, M. Nohara, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kitazawa und H. Takagi, *Charge Ordering and Spin Frustration in $\text{AlV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$* , *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 096404 (2003).
- Maxwell, J. C., *Electricity and Magnetism*, Band 1, Oxford Univ. Press, San Diego, London, New York, Tokyo (1873).
- Mehran, F. und K. W. H. Stevens, *Possibility of Jahn-Teller glass formation*, *Phys. Rev. B*, **27**, 2899 (1983).
- Monceau, P., F. Y. Nad und S. Brazovskii, *Ferroelectric Mott-Hubbard Phase of Organic $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ Conductors*, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4080 (2001).
- Mostovoy, M., *Ferroelectricity in Spiral Magnets*, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 067601 (2006).
- Mott, N. F. und E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- Nakhmanson, R. S., *On the theory of MIS capacitance*, *Solid-State Electron.*, **19**, 745 (1976).
- Novocontrol, *User's Manual - Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System*, Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Oberbacher Str. 9, D-56414 Hundsangen, Germany (2004).

- O'Dell, T. H., *The Field Invariants in a Magnetoelectric Medium*, *Phil. Mag.*, **8**, 411 (1963).
- Park, M. S., S. K. Kwon, S. J. Youn und B. I. Min, *Half-metallic electronic structures of giant magnetoresistivity spinels: $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$)*, *Phys. Rev. B*, **59**, 10018 (1999).
- Park, T., Z. Nussinov, K. R. A. Hazzard, V. A. Sidorov, A. V. Balatsky, J. L. Sarrao, S.-W. Cheong, M. F. Hundley, J.-S. Lee, Q. X. Jia und J. D. Thompson, *Novel Dielectric Anomaly in the Hole-Doped $La_2Cu_{1-x}Li_xO_4$ and $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ Insulators: Signature of an Electronic Glassy State*, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 017002 (2005).
- Pintilie, L. und M. Alexe, *Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems*, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 112903 (2005).
- Portengen, T., T. Östreich und L. J. Sham, *Linear and Nonlinear Optical Characteristics of the Falicov-Kimball Model*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3384 (1996a).
- Portengen, T., T. Östreich und L. J. Sham, *Theory of electronic ferroelectricity*, *Phys. Rev. B*, **54**, 17452 (1996b).
- Ramirez, A. P., *Colossal magnetoresistance*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 8171 (1997).
- Ramirez, A. P., *Geometrical Frustration*, in: K. H. J. Buschow (Hg.), *Handbook of Magnetic Materials*, Band 13, (S. 423–520), Elsevier, Amsterdam (2001).
- Ramirez, A. P., *Magic moments*, *Nature*, **421**, 483 (2003).
- Ramirez, A. P., R. J. Cava und J. Krajewski, *Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels*, *Nature*, **386**, 156 (1997).
- Ramirez, A. P., G. P. Espinosa und A. S. Cooper, *Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass*, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2070 (1990).
- Ramirez, A. P., A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan und B. S. Shastry, *Zero-point entropy in 'spin ice'*, *Nature*, **399**, 333 (1999).
- Rogado, N. S., J. Li, A. W. Sleight und M. A. Subramanian, *Magnetocapacitance and Magnetoresistance Near Room Temperature in a Ferromagnetic Semiconductor: La_2NiMnO_6* , *Adv. Mater.*, **17**, 2225 (2005).
- Röntgen, W. C., *Über die durch Bewegung eines im homogenen elektrischen Felde befindlichen Dielektrikums hervorgerufene elektrodynamische Kraft*, *Ann. Phys.*, **35**, 264 (1888).
- Ryu, J., S. Priya, K. Uchino und H. E. Kim, *Magnetoelectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials*, *J. Electroceram.*, **8**, 107 (2002).
- Samara, G. A., *The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R367 (2003).
- van Santen, J. H. und G. Jonker, *Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, *Physica*, **16**, 599 (1950).
- Sawyer, C. B. und C. H. Tower, *Rochelle Salt as a Dielectric*, *Phys. Rev.*, **35**, 269 (1930).
- Schmid, H., *On the possibility of ferromagnetic, antiferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic domain reorientations in magnetic and electric fields*, *Ferroelectrics*, **221**, 9 (1999).

- Schmid, H., *Some Supplementing Comments on the Proceedings of MEIPIC-5*, in: M. Fiebig, V. V. Eremenko und I. E. Chupis (Hg.), *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, (S. 1), Kluwer, Dordrecht (2004).
- Schneider, U., P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand und A. Loidl, *Wide range dielectric spectroscopy on glassforming materials: An experimental overview*, *Ferroelectrics*, **249**, 89 (2001).
- Seshadri, R. und N. A. Hill, *Visualizing the role of Bi 6s „lone pairs“ in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO₃*, *Chem. Mater.*, **13**, 2892 (2001).
- Shirane, G., H. Danner und R. Pepinsky, *Neutron Diffraction Study of Orthorhombic BaTiO₃*, *Phys. Rev.*, **105**, 856 (1957).
- Sichelschmidt, J., M. Paraskevopoulos, M. Brando, R. Wehn, D. Ivannikov, F. Mayr, K. Pucher, J. Hemberger, A. Pimenov, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov und A. Loidl, *Magnetic, electronic, dielectric and optical properties of Pr(Ca:Sr)MnO₃*, *Eur. Phys. J. B*, **20**, 7 (2001).
- Sickafus, K. E. und R. Hughes, *Spinel compounds: Structure and property relations*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3277 (1999).
- Sillescu, H., *Heterogeneity at the glass transition: a review*, *J. Non-Cryst. Solids*, **243**, 81 (1999).
- Simon, G., R. Hochleitner und E. Schmidbauer, *The Meteorite Neuschwanstein. 5th International Conference "Mineralogy and Museums"*, in: *Bulletin de liaison de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, Band 16, (S. 73), Paris (2004).
- Sinclair, D. C., T. B. Adams, F. D. Morrison und A. R. West, *CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor*, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2153 (2002).
- Sinha, J. K., *Modified Sawyer and Tower circuit for the investigation of ferroelectric samples*, *J. Sci. Instrum.*, **42**, 696 (1965).
- Smith, L., *Am. Jour. Sci.*, **12**, 109 (1876).
- Smolenskii, G. A. und A. I. Agranovskaya, *Dielectric polarization of a number of complex compounds*, *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 1429 (1960).
- Smolenskii, G. A. und I. E. Chupis, *Ferroelectromagnets*, *Sov. Phys. Usp.*, **25**, 475 (1982).
- Smolenskii, G. A. und V. A. Ioffe, *Communication No. 71*, in: *Colloque International du Magnétisme de Grenoble*, (S. 71–75), Grenoble, France (1958).
- van Stapele, R. P., *Sulphospinels*, in: *Ferromagnetic Materials*, Band 3, (S. 603–745), North-Holland Publishing Company (1982).
- Starešinić, D., P. Lunkenheimer, J. Hemberger, K. Biljaković und A. Loidl, *Giant Dielectric Response in the One-Dimensional Charge-Ordered Semiconductor (NbSe₄)₃I*, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 046402 (2006).
- Subramanian, M. A., T. He, J. Chen, N. S. Rogado, T. G. Calvarese und A. W. Sleight, *Giant Room-Temperature Magnetodielectric Response in the Electronic Ferroelectric LuFe₂O₄*, *Adv. Mater.*, **18**, 1737 (2006).

- Tammann, G. und W. Hesse, *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245 (1926).
- Toda, M., *A Magnetically Susceptible, Highly Resistive Surface Layer in n-Type CdCr₂S₄*, in: *Proceedings of the 3rd conference on Solid State Devices, Tokyo, 1971*, Band 41, (S. 183–190), Japanese Society of Applied Physics, Tokyo (1972).
- Tokura, Y. und N. Nagaosa, *Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*, *Science*, **288**, 462 (2000).
- Trebbels, D. und S. Haller, *Komplexchemie – Ein interaktives Lernprogramm* (2007). http://www.ddesignmedia.de/Komplex_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/TLF.htm
- Tsurkan, V., J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, A. Loidl, S. Horn und R. Tidecks, *Ac susceptibility studies of ferrimagnetic FeCr₂S₄ single crystals*, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4639 (2001).
- Tsurkan, V., *Persönliche Mitteilung* (2006).
- Tsurkan, V., V. Fritsch, J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, N. Büttgen, D. Samusi, S. Körner, E.-W. Scheidt, S. Horn, R. Tidecks und A. Loidl, *Orbital fluctuations and orbital order in FeCr₂S₄*, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 2036 (2005).
- Tsurkan, V., J. Hemberger, A. Krimmel, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, S. Weber, V. Zestrea und A. Loidl, *Experimental evidence for competition between antiferromagnetic and ferromagnetic correlations in HgCr₂S₄*, *Phys. Rev. B*, **73**, 224442 (2006).
- Valasek, J., *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, *Phys. Rev.*, **17**, 475 (1921).
- Verwey, J. E. W., *Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its transition point at low temperatures*, *Nature*, **144**, 327 (1939).
- van Vleck, J. H., *Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group*, *Phys. Rev.*, **41**, 208 (1932).
- Vogel, H., *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
- Wagner, K. W., *Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika*, *Ann. Phys.*, **40**, 817 (1913).
- Wakamura, K. und T. Arai, *Effect of Magnetic Ordering on Phonon Parameters for Infrared Active Modes in Ferromagnetic Spinel CdCr₂S₄*, *J. Appl. Phys.*, **63**, 5824 (1988).
- Waplak, S. und W. Bednarski, *Jahn-Teller glass formation in β -lithium ammonium sulfate monocrystals studied by means of the electron paramagnetic resonance of Mn²⁺ and Cu²⁺ ions*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 12529 (2002).
- Warburg, E., *Ueber die Polarisationscapacität des Platins*, *Ann. Phys.*, **6**, 125 (1901).
- Watanabe, T., *Electrical Properties of FeCr₂S₄ and CoCr₂S₄*, *Solid State Commun.*, **12**, 355 (1973).
- Weber, S., *Dielektrische Spektroskopie an magneto-elektrischen Thiospinellen*, Diplomarbeit, Experimentalphysik V, Universität Augsburg (2006).
- Weber, S., P. Lunkenheimer, R. Fichtl, J. Hemberger, V. Tsurkan und A. Loidl, *Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr₂S₄*, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 157202 (2006).

- Wickham, D. G. und J. B. Goodenough, *Suggestion Concerning Magnetic Interactions in Spinels*, *Phys. Rev.*, **115**, 1156 (1959).
- Wood, V. E. und A. E. Austin, *Possible Applications for Magnetoelectric Materials*, *Int. J. Magnetism*, **5**, 303 (1974).
- Wu, J., C.-W. Nan, Y. Lin und Y. Deng, *Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO*, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 217601 (2002).
- Zinn, W., *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, in: *24. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich* (1993).

Danke

Ich möchte mich bei allen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, ganz herzlich bedanken. Mein besonderer Dank gilt...

- ... **Prof. Dr. Alois Loidl** für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen, seine oft unkonventionellen Gedankenanstöße und für die angenehme Arbeitsatmosphäre
- ... **Priv.-Doz. Dr. Peter Lunkenheimer** für die hervorragende, äußerst kompetente Betreuung bei einer immer offenen Tür, und für seinen steten Glauben an die Richtigkeit
- ... **Prof. Dr. Armin Reller** für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens
- ... **Prof. Dr. Thilo Kopp** für die bereitwillige Vervollständigung der Prüfungskommission
- ... **Priv.-Doz. Dr. Joachim Hemberger** für die Einführung in die Polarisationsmesstechniken und seine unermüdlichen Versuche, die Welt ein bisschen zu verbessern
- ... **Dr. Vladimir Tsurkan** für die Präparation der Ein- und Polykristalle und für die Probencharakterisierung
- ... **Dipl. Phys. Stefan Weber** für die Übernahme mehrerer Messungen und Fits an HgCr_2S_4
- ... **Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda**, dem „wandelnden Lexikon“, für seine ansteckende Begeisterung für die Physik, insbesondere als Betreuer meiner Zulassungsarbeit
- ... **Dipl. Phys. Torsten Rudolf** für die gemeinsam durchlebten Tagungen von Irsee, Regensburg und Kreuth über Reimlingen und Lindau bis Bad Honnef und Serneus, und für die netten „physikalisch-ergotherapeutischen“ Treffs

- ... **Dr. Thomas Kurz** für die Überredungskünste auf zehn nach halb zehn ins Café Viktor („also dann bis später“) und seine Begeisterung für „Bohnanza“
- ... **Dipl.-Ing. FH Thomas Wiedenmann** für die jahrelange Einführung in die wunderbare, wenn wohl wahrlich wirre Weite des Westliche-Wälder-Wegenetzes, die perfekte Organisation der Donnerstag-Mittag-(Renn-)Rad-Runden und die schönen schweizerischen Skitouren
- ... **Dr. Luis Carlos Pardo** für die cinco minutos de español, die bunten Gespräche auf dem Weg zum Bäcker, die interkulturellen Einblicke in die katalanische, asturische und nicht zuletzt auch deutsche Lebensart, und für sein herrlich erfrischendes Wesen
- ... **Dipl. Phys. Robert Wehn** für seine unglaubliche Universalkompetenz bei gleichzeitiger zuvorkommendster Hilfsbereitschaft, egal „wo’s brennt“, und für die schöne Zeit als Zimmerkollege
- ... **Dipl. Phys. Stefan Gsell**, meinem treuesten Studienbegleiter und Freund seit dem ersten Semester, für den langjährigen fachlichen und nichtfachlichen Austausch, insbesondere außerhalb der Arbeitszeiten
- ... allen noch nicht genannten Mitarbeitern am Lehrstuhl, speziell **Alex, Andreas, Andrei, Anna, Anny, Birgitta, Chris, Christian, Dalia, Dana, Dima, Florian, Franz, Jochen, Prof. Kuwahara, Mamoun, Melanie, Moni, Norbert, Stephan, Rudi, Wolfgang** und **Zakir**, für das angenehme Arbeitsklima und die vielen sportlichen, musikalischen und anderweitig geselligen Ereignisse
- ... **meinen Eltern** für die grundlegende, liberale Förderung meiner naturwissenschaftlichen Interessen und dafür, dass sie mich durchwegs und mit Zuspruch in meinen Entscheidungen unterstützten
- ... meiner Frau **Sabine** für ihr interessiertes Zuhören und Nachfragen bei diversen sicherlich abstrusen physikalisch-technischen Problemen, die geduldigen Taxidienste nach ihrem ohnehin langen Heimweg von der Arbeit, und für so manche rettende Versorgung mit leiblicher und seelischer (Nerven-)Nahrung.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist aus Datenschutzgründen in der online-Version nicht enthalten.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 484 „Kooperative Phänomene im Festkörper: Metall-Isolator-Übergänge und Ordnung mikroskopischer Freiheitsgrade“ gefördert.