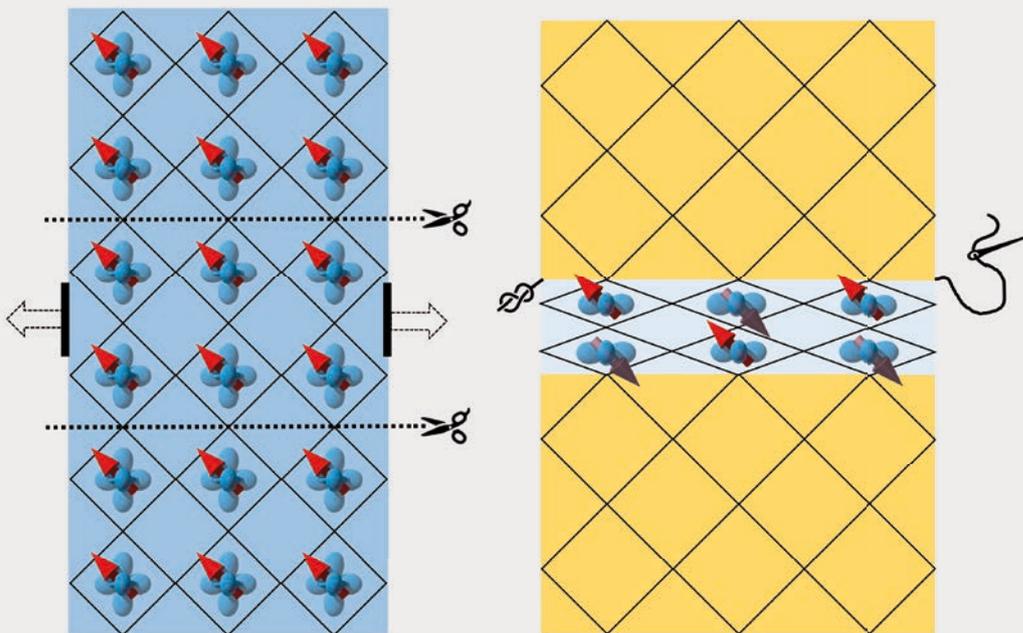


Quantenmaterialien nach Maß

Wenn Theorie und Experiment Hand in Hand gehen, eröffnet sich die Möglichkeit, das enorme Anwendungspotenzial von Quantenmaterialien auszuschöpfen.

Eva Benckiser



Das Verzerren der Struktur und das Begrenzen der elektronischen und magnetischen Eigenschaften auf einige atomare Lagen sorgen für eine Modifikation des Materials – als würde man einen dünnen Streifen aus dem Muster links ausschneiden und so dehnen, dass er sich bündig in das größere Rautenmuster eines zweiten, gelben Stoffs (rechts) einpassen lässt. Durch das Dehnen des Stoffstreifens (die Gitterverzerrung) und die Naht (neue chemische Bindung) ändern sich seine physikalischen Eigenschaften: Aus dem elektronisch isotropen Ferromagneten ist ein quasi-zweidimensionaler Antiferromagnet geworden.

Neue Methoden, um komplexe Übergangsmetalloxide mit der Präzision von atomaren Schichten zu synthetisieren, zu untersuchen und theoretisch zu modellieren, machen den Weg frei für Quantenmaterialien mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften. An der Grenzfläche zwischen zwei Oxiden mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen neue Phasen, die in den Phasendiagrammen der einzelnen Komponenten nicht auftreten. Wächst man beide Materialien alternierend in Schichten aufeinander und reduziert diese so, dass die Grenzflächeneigenschaften dominieren, entsteht ein 3D-Material mit neuen funktionalen Eigenschaften.

Technologischer Fortschritt hängt entscheidend von der Entdeckung und dem Verständnis von Materialien mit neuen oder verbesserten funktionalen Eigenschaften ab. Daher stehen Quantenmaterialien im Fokus der Forschung [1]. Dazu zählen Materialien, deren makroskopische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Magnetismus durch die Quantennatur der Valenzelektronen und deren kollektives Verhalten bestimmt werden. Diese Eigenschaften können künftig dazu dienen, verlustfreie Elektronik basierend auf Spinströmen, Energieumwand-

lung mittels Photovoltaik und Thermoelektrik sowie leistungsfähige Quantencomputer zu ermöglichen.

Graphen, topologische Isolatoren, Weyl-Halbmalle und Quantenspinflüssigkeiten sind Beispiele für Quantenmaterialien, die viel Interesse auf sich gezogen haben. Typische Quantenmaterialien sind auch unter den Oxiden der Übergangsmetalle mit unvollständig gefüllten d -Elektronenschalen zu finden. Solche d -Elektronen sind weder wie f -Elektronen vollständig lokalisiert noch wie s - und p -Elektronen vollständig delokalisiert und weisen Spin-, Ladungs- und Orbitalfreiheitsgrade auf. Als Folge der starken Korrelationen, die von der Coulomb-Abstoßung der Elektronen herrühren, zeigen d -Elektronensysteme ein äußerst vielfältiges Phasenverhalten mit Mott-isolierenden, metallischen, ferro-, ferri- und antiferromagnetischen, ferroelektrischen, multiferroischen und supraleitenden Phasen. Diese liegen oft energetisch sehr nahe beieinander und sind daher empfindlich gegenüber kleinen Änderungen durch ein äußeres magnetisches oder elektrisches Feld, Druck, Dotierung oder die Veränderung in der Temperatur.

Trotz intensiver Forschung sind kollektive Quantenphänomene, die das Phasenverhalten in d -Elektronensystemen bestimmen, bisher selbst mit den modernsten theoretischen

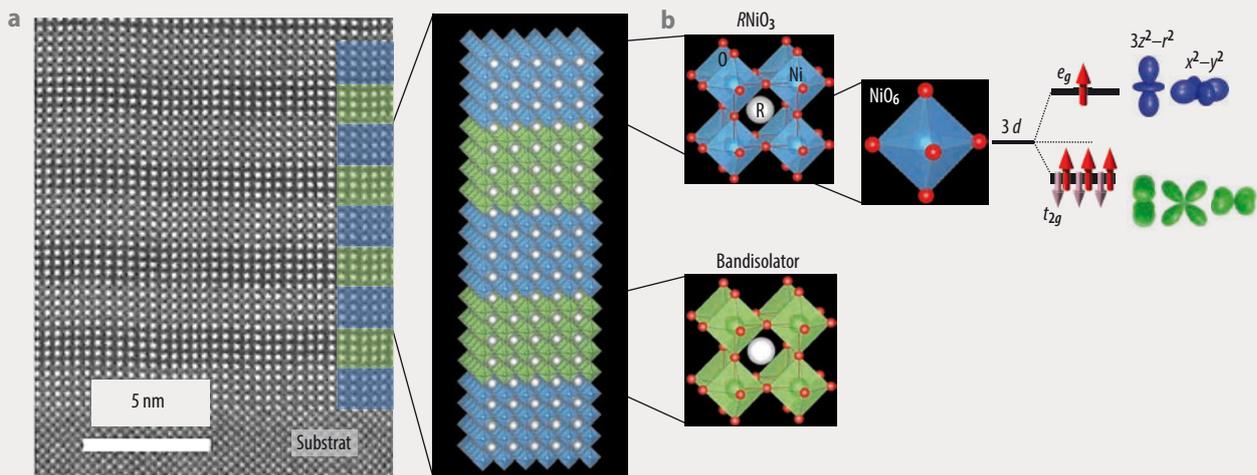


Abb. 1 Mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop lässt sich das Übergitter von alternierend jeweils vier Perowskit-Einheitszellen LaNiO_3 und LaAlO_3 (Bandisolator) abbilden (a) [16]. Im Kristallfeld der sechs Sauerstoffionen spalten die atomaren, elektronischen Niveaus der Nickelionen in ein dreifach-entartetes, vollbesetztes t_{2g} -Niveau und ein zweifach-entartetes e_g -Niveau auf (b, oben). Die entsprechenden Orbitale t_{2g} (grün) und e_g (blau) sind rechts zu sehen. Durch epitaktische Verspannung lässt sich das x^2-y^2 -Orbital energetisch gegenüber dem $3z^2-r^2$ -Orbital absenken.

Methoden nicht verlässlich voraussagbar. Bahnbrechende Entwicklungen in der Synthese, Charakterisierung und Modifikation von Quantenmaterialien haben in den letzten Jahren ein neues Forschungsfeld eröffnet, in dem Theorie und Experiment synergetisch zusammenspielen [2].

Künstliche Schichtstrukturen aus verschiedenen Übergangsmetalloxiden bieten interessante Möglichkeiten, da sich Grenzflächen-Modifikationen gezielt nutzen lassen, um die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Spin-, Gitter-, Orbital- und Ladungsfreiheitsgraden wohldefiniert zu ändern (**Abb. 1**) [3]. Diese Gestaltungsfreiheit kann helfen, theoretische Modelle und Methoden durch experimentelle Messungen an Modellsystemen zu verifizieren und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Basierend auf diesen Erkenntnissen ist es möglich, neue Phasen zu stabilisieren und maßgeschneiderte Quantenmaterialien für Anwendungen zu synthetisieren. Denkbar sind Materialien mit Metall-Isolator-Übergängen mit einem großen, leicht veränderbaren und schnell schaltbaren elektrischen Widerstand oder künstliche Multiferroika (z. B. an Grenzflächen von ferroelektrischen und ferromagnetischen Schichten) oder thermoelektrische Materialien mit großen Wirkungsgraden, quasi-zweidimensionale Magnete für Riesenmagnetowiderstand-Sensoren oder Supraleiter mit Sprungtemperaturen nahe Raumtemperatur.

Ein Beispiel für die synergetische Verbindung von Theorie und Experiment sind unsere Studien der Grenzflächenrekonstruktionen in Seltenerd-Nickeloxiden. Die Verbindungen RNiO_3 (R = Seltenerdion) kristallisieren in der Perowskit-Struktur (**Abb. 1**) und stellen einen Prototyp eines Oxids mit starken Elektron-Elektron-Korrelationen dar [4]. Diese Eigenschaft spiegelt sich im komplexen Phasendiagramm wider. Als Funktion des R -Ionenradius, der für die Elemente der Lanthanreihe mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt, verändert sich das Phasenverhalten. Während LaNiO_3 im gesamten Temperaturbereich metallisch und paramagnetisch ist, zeigen die anderen Seltenerd-Nickeloxide einen Metall-Isolator-Phasenübergang (T_{MI})

und bei Temperaturen $T_{\text{N}} \leq T_{\text{MI}}$ eine ungewöhnliche antiferromagnetische Ordnung der Ni-Spins. Diese ist vierfach-periodisch ($\uparrow \rightarrow \downarrow \leftarrow$) und entlang der pseudokubischen Raumdiagonale gerichtet. In PrNiO_3 und NdNiO_3 fallen beide Übergänge zusammen, wobei sich der Widerstand rapide innerhalb von etwa fünf Kelvin Temperaturänderung um mehr als zwei Größenordnungen ändert [5].

Modifiziertes Phasenverhalten

Unsere Arbeitsgruppe hat sich in den letzten Jahren eingehend mit der Modifikation dieses Phasenverhaltens in Übergittern, das heißt in sich periodisch wiederholenden Doppelschichten von RNiO_3 und Bandisolatoren wie LaAlO_3 , NdGaO_3 oder DyScO_3 , oder dem Mott-Isolator La_2CuO_4 beschäftigt (**Abb. 1** und **2**). Modellrechnungen, die für künstliche Schichtstrukturen basierend auf LaNiO_3 eine den supraleitenden Kupferoxiden ähnliche elektronische Struktur vorhersagen, haben diese Arbeit inspiriert [6]. Ein solcher Ansatz ist aus verschiedenen Perspektiven interessant: Grundlagenforscher suchen nach wie vor nach einer Erklärung für die Hochtemperatur-Supraleitung und wundern sich, warum diese in der Klasse der Oxide auf Kupferverbindungen beschränkt zu sein scheint. Aus Anwendungssicht geht es darum, in künstlichen Strukturen das Phasenverhalten so zu beeinflussen, dass Supraleitung nahe Raumtemperatur auftritt.

Die Kupferoxide gehören zu den Supraleitern mit den höchsten bekannten Sprungtemperaturen. Charakteristisch ist ihre zweidimensionale Elektronenstruktur mit einem energetisch klar separierten Valenzband, das aus hybridisierten $\text{Cu}-x^2-y^2$ - und Sauerstoff- $2p_{x/y}$ -Orbitalen gebildet wird. Laut den theoretischen Vorhersagen für Nickeloxid-Übergitter sind zwei Effekte für die gewünschte Modifikation der orbitalen Besetzung am Ni (x^2-y^2 bevorzugt gegenüber $3z^2-r^2$) relevant: Zum einen ist das die gezielte Veränderung des lokalen Kristallfeldes als Folge der Gitteranpassung mit dem Substrat (biaxialer Druck) und/oder

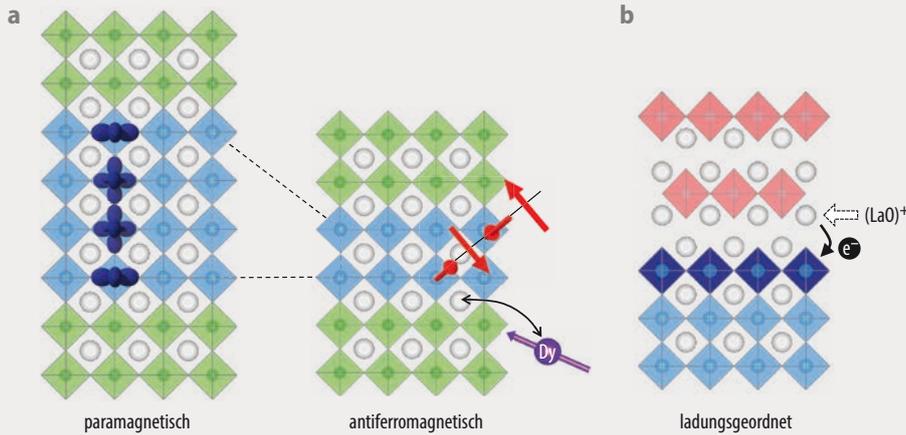


Abb. 2 An der Grenzfläche von LaNiO₃ (blau) zum Isolator mit großer Bandlücke (grün) ist die senkrechte Beweglichkeit der Elektronen eingeschränkt (a), was die orbitale Besetzung in den Grenzflächenlagen ändert (links, übertrieben dargestellt). Begrenzt man eine LaNiO₃-Schicht auf zwei Einheitszellen (rechts), wird eine vierfach periodische nicht-kollineare magnetische Ordnung induziert (rote Spins). Liegen im Bandisolator paramagnetische Dy-Ionen (violett) vor, koppeln diese an der Grenzfläche mit der LaNiO₃-magnetischen Ordnung und modifizieren sie. An einer LaNiO₃-La₂CuO₄-Grenzfläche wird die LaNiO₃-Grenzflächenlage (dunkelblau) durch eine zusätzliche LaO⁺-Lage dotiert (b). Die zusätzlichen Ladungen ordnen in der Grenzflächenlage und zeigen halbleitendes elektrisches Widerstandsverhalten.

dem Bandisolator. Zum anderen fehlt die Möglichkeit der Delokalisierung der Leitungselektronen in Richtung des Bandisolators. Beide Effekte führen bei entsprechendem Vorzeichen des biaxialen Drucks zur Aufhebung der Entartung des halbgefüllten Ni- e_g -Niveaus und somit zu einer zweidimensionalen elektronischen Struktur ähnlich den Kupferoxiden (**Abb. 1**, rechts). Wir haben die Größe dieser Niveaufspaltung in Übergittern systematisch als Funktion der Gitterfehlanpassung mit dem Substrat und als Funktion der chemischen Zusammensetzung des Bandisolators mittels resonanter Röntgenreflektometrie (**Infokasten**) untersucht und festgestellt, dass die Gitterfehlanpassung den größten Effekt hat und eine bis zu 25 % bevorzugte Besetzung des x^2-y^2 -Orbitals möglich ist [7, 8]. Zudem ist die x^2-y^2 -Orbitalbesetzung in den Grenzflächenlagen durch die beschränkte Bewegungsfreiheit der Elektronen um einige Prozent größer als innen (**Abb. 2a**, links).

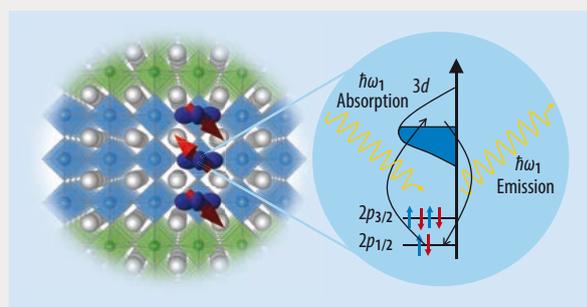
Ist die Anzahl der LaNiO₃-Lagen in einem Übergitter auf nur zwei pseudokubische Einheitszellen reduziert, tritt ein neues Phasenverhalten auf (**Abb. 2a**, rechts). In diesem Fall zeigen die LaNiO₃-Lagen eine antiferromagnetische, nicht-kollineare Ordnung und reduzierte elektrische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen [9]. Die magnetische

Ordnung wird durch eine Spirale mit 90°-Orientierung benachbarter Spins beschrieben, wobei der Winkel mit den kubischen Achsen durch das Vorzeichen der Gitterfehlanpassung und die elektronische Begrenzung bestimmt wird und sich somit einstellen lässt [10]. Zudem ist die Bindungsdisproportionierung, die in den Volumenmaterialien zum Metall-Isolator-Übergang führt, in den LaNiO₃-Übergittern stark unterdrückt [11]. Somit zeigt LaNiO₃ in dem Fall einen neuartigen antiferromagnetischen Grundzustand mit guter elektrischer Leitfähigkeit.

Ein weiterer interessanter Effekt tritt auf, wenn in den Bandisolator-Schichten magnetische Momente vorliegen (**Abb. 2a**, rechts). Das ist der Fall in LaNiO₃-DyScO₃-Übergittern, wo die Dy-Ionen besonders große, lokalisierte Momente (Dy³⁺: $4f^9$, $\mu \approx 10 \mu_B$) aufweisen. Als Volumenmaterial ist DyScO₃ oberhalb von 3 K paramagnetisch, aber in einem LaNiO₃-DyScO₃-Übergitter ist an den Grenzflächen schon ab 15 K eine vom LaNiO₃ induzierte Ordnung derselben Periodizität zu beobachten [12]. Obwohl diese durch die Ordnung in den LaNiO₃-Schichten entsteht, beeinflusst sie die Richtung der Ni-Momente durch die magnetokristalline Anisotropie der Dy-Ionen. Materialien mit solchen Spinordnungen und großen Momenten, die gleichzeitig eine

Die resonante Röntgenreflektometrie

In der resonanten Röntgenreflektometrie misst man das von einer Probe elastisch reflektierte Röntgenlicht, dessen Energie entsprechend einer atomaren Absorptionskante in dem zu untersuchenden Material gewählt wird. Für die Übergangsmetalloxide ist die L-Kante, die aus der Anregung eines 2p-Elektrons in die offene 3d-Schale hervorgeht und im Bereich der weichen Röntgenstrahlung liegt, besonders interessant. Der für den Streuprozess relevante Zwischenzustand wird durch das entsprechende Absorptionsspektrum charakterisiert, dessen Feinstruktur sehr empfindlich auf kleine Veränderungen in der Spin-, Orbital- und Ladungskonfiguration reagiert. Das resonant gestreute Licht trägt somit die spektroskopische, Element-spezifische Information der Absorption sowie die Information über die räumliche Modulation aus der Diffraktion. Hierdurch ist es möglich, aus der Reflektometrie Tiefenprofile der elektronischen und magnetischen Struktur zu gewinnen (Profile der Valenzzustände, Orbitalbesetzung, ferri- und antiferromagnetische Ordnung etc.). Da die Streu-



querschnitte durch die vergleichsweise starke Absorption an den L-Kanten der 3d-Übergangsmetalloxide signifikant erhöht sind, ist diese Methode sensitiv auf schwache Grenzflächeneffekte und kleine Probenvolumina in Multilagenn.

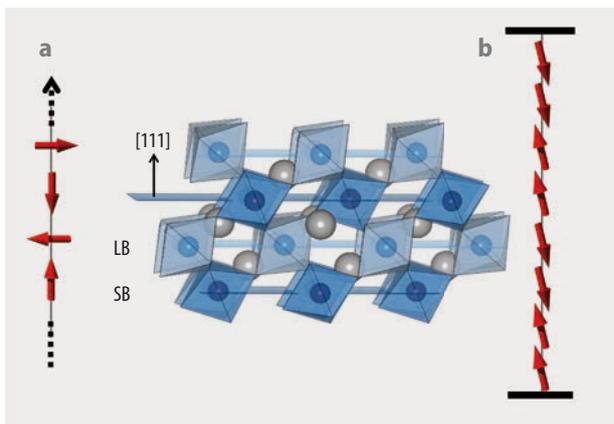


Abb. 3 Für dicke Schichten ist in den (111)-NdNiO₃-Filmen eine nicht-kollineare magnetische Ordnung entlang [111] zu beobachten (a). Begrenzt man die Schichtdicke auf zwei magnetische Perioden, stellt sich eine kollineare Spin-Ordnung ein (b).

relativ gute elektrische Leitfähigkeit zeigen, könnten für neuartige magnetische Speicher interessant sein, die auf Antiferromagneten beruhen [13].

Die Ladungsträgerdotierung ist ein weiterer Steuerparameter für das Phasenverhalten von Übergangsmetalloxiden. In einkristallinen Proben erfolgt die Dotierung meist durch chemische Substitution von Kationen. Die so erzeugte strukturelle und chemische Unordnung kann jedoch zu Phasenseparation führen und das Verhalten drastisch verändern. Der kontrollierte Ladungstransfer über Metalloxid-Grenzflächen eröffnet neue Möglichkeiten, die Füllung der *d*-Zustände und damit die orbitale Besetzung und das magnetische Verhalten bei minimaler chemischer Unordnung zu verändern. Kürzlich konnten wir dieses Konzept in einer mittels Molekularstrahlepitaxie gewachsenen (La₂CuO₄)_m-LaO-(LaNiO₃)_n-Hybridstruktur verwirklichen [14] (**Abb. 2b**). Eine zusätzliche in die Grenzfläche eingebrachte LaO⁺-Atomlage dotiert Elektronen in die LaNiO₃-Schichten an der Grenzfläche und induziert eine digitale Modulation des Ni-Valenzzustands sowie eine Veränderung der Orbitalbesetzung. Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie sagen eine Ladungs-Disproportionierung in den dotierten Grenzflächenschichten voraus, für deren tatsächliches Vorliegen elektrische Transportmessungen Hinweise liefern.

Eine weitere Gestaltungsmöglichkeit besteht darin, die kristallografische Ebene der Grenzfläche durch Wahl der Substratorientierung vorzugeben (**Abb. 3**). Wählt man die pseudokubische (111)-Ebene eines NdGaO₃-Einkristalls zum Wachstum dünner Schichten von NdNiO₃, und begrenzt die Schichtdicke auf zwei magnetische Perioden, stellt sich eine kollineare Spin-Ordnung (↑↑↓↓) mit nahezu identischer Größe benachbarter Momente ein [15]. Daraus leiten sich zwei wichtige Erkenntnisse ab: (i) Das veränderte magnetische Verhalten in Schichtdicken von nur zwei Perioden bestätigt einen winkelabhängigen Doppelaustauschbeitrag zur nächsten Nachbarkopplung, der für die ungewöhnliche magnetische Ordnung der Seltenerd-Nickeloxide entscheidend ist. (ii) Die Heteroepitaxie mit dem Substrat und die damit verbundene Notwendigkeit, chemische Bindungen zwischen Film und Substrat auszubilden, kann bei Film-

dicken von nur wenigen Einheitszellen strukturelle Phasenübergänge unterdrücken. Im Fall der (111)-NdNiO₃-Schichten wird eine strukturelle Phase mit zwei unterschiedlichen Nickelplättchen (LB und SB in **Abb. 3**) unterdrückt und die kollineare magnetische Ordnung stabilisiert.

Von der Erkenntnis zur Anwendung

Die Erkenntnisse über mögliche Rekonstruktions-Mechanismen an Grenzflächen, die wir aus unseren Studien der Nickeloxid-Multilagen gewonnen haben, zeigen die Komplexität und das große Potenzial dieser Materialien. Moderne röntgenspektroskopische Methoden erlauben es, neben den statischen Spin-, Orbital- und Ladungsmodifikationen in Oxid-Heterostrukturen auch deren Anregungsspektren zu untersuchen. Erste Studien zeigen, dass resonante inelastische Röntgenstreuung sensitiv genug ist, um Spinwellendispersionen in wenigen Atomlagen zu messen. Die Dynamik magnetischer Anregungen lässt sich hochaufgelöst mittels Röntgenmikroskopie studieren. Ultrakurze Röntgenblitze aus Freie-Elektronen-Lasern ebnet den Weg für Röntgen-Streuexperimente mit unerreichter Zeitauflösung.

Gelingt es, die vielfältigen Phänomene zu verstehen und technologisch nutzbar zu machen, können maßgeschneiderte Quantenmaterialien eine wichtige Rolle in der Elektronik und für die Energienutzung und -speicherung spielen.

Literatur

- [1] Quantum materials, *Joined Nature Physics and Nature Materials Insight* **13**, (2017)
- [2] J. M. Rondinelli und N. A. Spaldin, *Adv. Mat.* **23**, 3363 (2011)
- [3] R. Ramesh und D. G. Schlom, *Nature Reviews* **4**, 257 (2019)
- [4] D. I. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press (2014)
- [5] K. W. Post et al., *Nature Physics* **14**, 1056 (2018)
- [6] J. Chaloupka und G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016404 (2008)
- [7] E. Benckiser et al., *Nature Materials* **10**, 189 (2011)
- [8] M. Wu et al., *Phys. Rev. B* **88**, 125124 (2013) und *Phys. Rev. B* **91**, 195130 (2015)
- [9] A. Boris et al., *Science* **332**, 937 (2011)
- [10] A. Frano et al., *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106804 (2013)
- [11] Y. Lu et al., *Phys. Rev. B* **93**, 165121 (2016)
- [12] M. Bluschke et al., *Phys. Rev. Lett.* **118**, 207203 (2017)
- [13] Antiferromagnetic spintronics, *Nature Physics*, Focus Issue **14** (2018)
- [14] F. Wrobel et al., *Phys. Rev. Materials* **2**, 035001 (2018)
- [15] M. Hepting et al., *Nature Physics* **14**, 1097 (2018)
- [16] F. Wrobel et al., *Appl. Phys. Lett.* **110**, 041606 (2017)

Die Autorin



Eva Benckiser studierte und promovierte an der Universität zu Köln und war danach Postdoktorandin und Gruppenleiterin am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart. Seit 2014 leitet sie dort die Minerva-Forschungsgruppe „Röntgenspektroskopie an Oxid-Heterostrukturen“.

Dr. Eva Benckiser, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart