

6 DIE AUSTAUSCHWECHSELWIRKUNG

Bisher wurde die Ursache für das Auftreten von permanenten ionischen, magnetischen Momenten behandelt. Es hat sich gezeigt, dass in Isolatoren der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des quantisierten Atomzustands von Ionen und in Metallen zusätzlich der Spin \mathbf{S} der Ladungsträger die magnetischen Momente erzeugt. In Kapitel 4 wurde außerdem der Einfluss der Umgebung in einem Festkörper behandelt, welche die atomaren Zustände sehr stark verändern kann. Dies führt dazu, dass etwa in den 3d-Übergangsmetallen ebenfalls der Gesamtspin \mathbf{S} die Rolle des permanenten magnetischen Moments spielt. Nun geht es um die Wechselwirkung zwischen diesen magnetischen Momenten. In diesem Kapitel behandeln wir die *Austauschwechselwirkung*, die für die Wechselwirkungen zwischen permanenten magnetischen Momenten verantwortlich ist. Erst dieser rein *quantenmechanische Effekt*, der letztlich auf der *Coulomb-Abstoßung* und dem *Pauli-Verbot* beruht, ermöglicht langreichweitige magnetische Ordnung bei Temperaturen weit oberhalb von Raumtemperatur.

6.1	Die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung	90
6.2	Direkter quantenmechanischer Austausch	90
6.2.1	Das Austauschloch	91
6.2.2	Wechselwirkung zwischen zwei Spins	91
6.2.3	Vom Austauschintegral zum Heisenberg-Modell	93
6.3	Der Superaustausch	94
6.3.1	Hubbard-Modell und nicht-entartete Niveaus	95
6.3.2	Austausch zwischen entarteten Niveaus	97
6.3.3	Vertiefungsthema: Mott-Hubbard- und Ladungstransfer-Isolatoren	98
6.3.4	Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln	100
6.4	Der Doppelaustausch	103
6.4.1	Prinzip des Doppelaustauschs	103
6.4.2	Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit von Magnetit	106
6.4.3	Vertiefungsthema: Orbitale Polaronen	106
6.4.4	Vertiefungsthema: Grenzen des Doppelaustauschmodells	109
6.5	Weitere indirekte Austauschwechselwirkungen	111
6.5.1	Anisotroper Austausch	111
6.5.2	Die RKKY-Wechselwirkung	111
6.5.3	Kinetischer Austausch	112

6.1 Die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Zur Erklärung der Phänomene des kollektiven Magnetismus könnte man zunächst vermuten, dass sich die atomaren magnetischen Momente gegenseitig ausrichten, so wie es makroskopische Magnete tun, wenn man sie nah aneinander bringt (Nord- und Südpol ziehen sich an). Die Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolen würde dann den entscheidenden Beitrag zum kollektiven magnetischen Verhalten leisten. Man kann sich aber durch eine Abschätzung schnell davon überzeugen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu schwach ist, um z.B. ferromagnetische Ordnung in Eisen oberhalb von Raumtemperatur zu erzeugen.

Aus der Elektrodynamik kennt man den Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei magnetischen Dipolen $\boldsymbol{\mu}_1$ und $\boldsymbol{\mu}_2$ mit Abstandsvektor \mathbf{r}

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) \right) \quad (6.1)$$

Es gehen entscheidend der Abstand der Momente und ihr Winkel zueinander ein. Geben wir ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_1$ vor, das nach oben orientiert ist (Bild 6.1). Die Feldlinien seines Dipolfeldes sind gestrichelt eingezeichnet. Setzen wir einen zweiten Dipol $\boldsymbol{\mu}_j$ "neben" $\boldsymbol{\mu}_1$, dann wird der zweite Term in der Klammer der Gleichung Null, weil der Abstandsvektor \mathbf{r}_{1j} senkrecht auf $\boldsymbol{\mu}_1$ steht. Wenn sich $\boldsymbol{\mu}_j$ nun antiparallel zu $\boldsymbol{\mu}_1$ orientiert, wird das Minimum der Energie erreicht: $E_{\min} = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mu_1 \mu_2$. Setzen wir einen zweiten Dipol $\boldsymbol{\mu}_i$ dagegen "oben" auf die Achse des ersten Dipolmoments, dann führt die antiparallele Ausrichtung zu einem Maximum der Energie. Die parallele Konfiguration ist nun energetisch günstiger und führt zu einem Minimum $E_{\min} = -2 \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mu_1 \mu_2$.

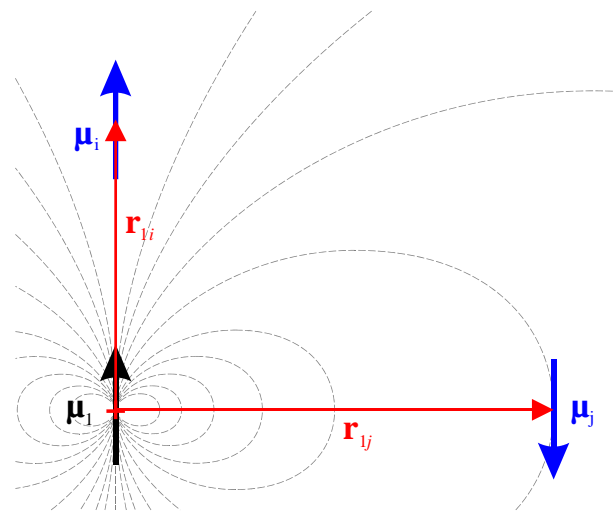


Bild 6.1: Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Größenordnung der Wechselwirkungsenergie für atomare Magnete schätzen wir grob ab: Die magnetischen Momente selbst sind in der Größenordnung des Bohrschen Magnetons μ_B , ihr Abstand von der Größenordnung einiger Ångström. Dann hat man bei Parallelstellung

$$E = -\frac{2\mu_0\mu_B^2}{4\pi r^3} \approx 1,6 \cdot 10^{-23} \text{ J} \approx 100 \mu\text{eV}.$$

Dies entspricht einer Temperatur von nur etwa 1,2 K. Es ist völlig klar, dass diese Wechselwirkung unmöglich die kooperativen magnetischen Effekte verursacht, die wir hier behandeln wollen. Nichtsdestotrotz müssen wir die Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigen, wenn wir bei tiefen Temperaturen unterhalb von einigen Kelvin Messungen durchführen. Dann können durchaus magnetische Ordnungsphänomene auch aufgrund einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftreten.

6.2 Direkter quantenmechanischer Austausch

Es ist durchaus bemerkenswert, dass die *quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen ununterscheidbaren Teilchen* die Grundlage des Magnetismus ist, erscheint einem dieser Effekt doch

zunächst als relativ subtil und auf großer Skala unbedeutend. Man hat es jedoch mit einem makroskopischen Quanteneffekt¹ zu tun.

6.2.1 Das Austauschloch

Wir betrachten zunächst eine einfache Veranschaulichung der Austauschwechselwirkung. Ein Elektron „verdrängt“ aufgrund des Pauli-Verbots ein zweites mit gleicher Spinrichtung innerhalb eines gewissen räumlichen Bereichs des Durchmessers λ (Bild 6.2). Dieser Bereich heißt **Austauschloch**. Diese einfache Tatsache hat zwei wesentliche und weitreichende Konsequenzen für die Gesamtenergie einer Anordnung von Spins.

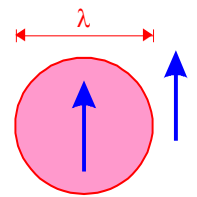


Bild 6.2: Austauschloch

- (1) Bei paralleler Ausrichtung ($\downarrow\downarrow$) *verringert* sich im Vergleich zur antiparallelen Ausrichtung ($\uparrow\downarrow$) die *potentielle Energie* (= Coulomb-Abstoßung), da der mittlere Abstand zwischen den Spins aufgrund des Pauli-Verbots größer ist.
- (2) Bei paralleler Ausrichtung ($\downarrow\downarrow$) *vergrößert* sich die *kinetische Energie* bei gleicher Teilchenzahl, weil die Fermi-Energie größer ist (Bild 6.3).

Diese beiden sehr einfach anmutenden Konsequenzen aus unserer simplen Vorstellung stellen in Wirklichkeit ein kompliziertes Wechselspiel dar. In vielen Systemen ist der Zusammenhang bis heute nicht vollständig verstanden.

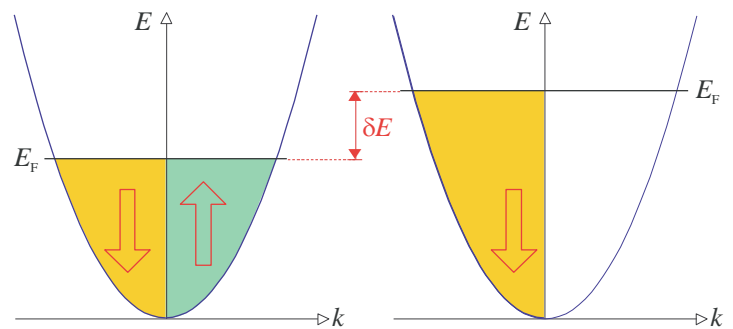


Bild 6.3: Die Fermi-Energie E_F eines freien Elektronengases (links) nimmt um δE zu, wenn man bei gleicher Teilchenzahl nur eine Spinrichtung zulässt (rechts).

6.2.2 Wechselwirkung zwischen zwei Spins

Wir betrachten zwei Fermionen a und b mit Spin 1/2. Die Wechselwirkung ihrer Spins werde durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben

$$\hat{H} = A\hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b, \quad (6.2)$$

wobei $\hat{\mathbf{S}}^a$ und $\hat{\mathbf{S}}^b$ die Operatoren für die Spins der beiden Teilchen sind. Wir wollen nun die Eigenwerte ermitteln. Wir können dazu aus den beiden einzelnen Spins einen Gesamtspin

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}^a + \hat{\mathbf{S}}^b \quad (6.3)$$

formulieren. Dieser Gesamtspin hat zwei mögliche Eigenwerte, nämlich $S = 0$ oder $S = 1$. Ferner gilt

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{S}}^a)^2 + (\hat{\mathbf{S}}^b)^2 + 2\hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b. \quad (6.4)$$

Die möglichen Eigenwerte von $\hat{\mathbf{S}}^2$ sind $S(S + 1)$, also 0 oder 2 für $S = 0$ bzw. $S = 1$. Die Eigenwerte von $(\hat{\mathbf{S}}^{a,b})^2$ sind $\frac{3}{4}$. Für die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b$ folgt dann

¹ Supraleitung ist übrigens auch ein makroskopischer Quanteneffekt.

$$\hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{für } S = 1 \\ -\frac{3}{4} & \text{für } S = 0. \end{cases} \quad (6.5)$$

Damit können wir die Eigenwerte E des Hamilton-Operators (6.2) bestimmen

$$E = \begin{cases} \frac{A}{4} & \text{für } S = 1 \\ -\frac{3A}{4} & \text{für } S = 0. \end{cases} \quad (6.6)$$

Jeder Zustand ist $(2S + 1)$ -fach entartet. Also ist der $(S = 0)$ -Zustand ein Singulett, der $(S = 1)$ - Zustand ein Triplet. Die z -Komponente m_S des Gesamtspins ist natürlich 0 für den Singulettzustand und einer der drei Werte $-1, 0$ oder 1 für den Tripletzustand.

Wir überlegen uns nun die Eigenzustände zu den angegebenen Eigenwerten. Eine Basis lässt sich leicht durch $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ symbolisieren. Dabei bezeichnet der erste Pfeil die z -Komponente des Spins a und der zweite Pfeil die z -Komponente des Spins b . Diese Basis hat aber einen gravierenden Mangel: Sie entspricht nicht der Austauschsymmetrie für Fermionen, denn die beiden Basiszustände $|\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ sind weder symmetrisch noch antisymmetrisch unter Vertauschung der beiden Teilchen. Damit können sie keine Eigenzustände sein. Denn die Wellenfunktion ist ein Produkt einer Ortswellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ mal einer Spinwellenfunktion $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und muss für Fermionen antisymmetrisch bei Teilchenvertauschung sein. Die Ortswellenfunktion ψ kann nun selber symmetrisch oder antisymmetrisch bei Teilchenaustausch sein. Der Spinanteil χ der Wellenfunktion muss daher die gegenteilige Symmetrie des Ortsanteils ψ besitzen. Der ferromagnetische Zustand $|\uparrow\uparrow\rangle$ ist symmetrisch. Der antiferromagnetische Zustand $|\uparrow\downarrow\rangle$ ist dagegen weder symmetrisch noch antisymmetrisch, wenn man die beiden Elektronen vertauscht, denn $|\uparrow\downarrow\rangle \neq |\downarrow\uparrow\rangle$ und $|\uparrow\downarrow\rangle \neq -|\downarrow\uparrow\rangle$. Daher müssen die Eigenzustände von $\hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b$ durch geeignete Linearkombinationen der Basis gebildet werden. Sie sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Die Quantenzahl m_S entspricht der Summe der z -Komponenten der beiden Spins. Man beachte, dass gleichzeitig nicht beide einzelnen z -Komponenten und der Gesamspin feststehen, da dieser ja eine Überlagerung der Basiszustände ist. Wie Sie leicht feststellen können, sind die Spin-Eigenzustände in Tab. 6.1 symmetrisch bzw. antisymmetrisch.

Tab. 6.1: Eigenzustände von $\hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b$ mit den entsprechenden Quantenzahlen S und m_S und den Eigenwerten

	S	m_S	Spin-Eigenzustand $\chi_{S,T}$	$\mathbf{S}^a \cdot \mathbf{S}^b$	
Triplet (T)	1	1	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$\frac{1}{4}$	symmetrisch
	1	0	$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4}$	
	1	-1	$ \downarrow\downarrow\rangle$	$\frac{1}{4}$	
Singulett (S)	0	0	$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	$-\frac{3}{4}$	anti-symmetrisch

Wir wollen uns nun mit der Ortswellenfunktion ψ befassen und betrachten dazu ein Modell mit zwei Elektronen mit Ortskoordinaten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 . Die Ortswellenfunktion des Gesamtzustands kann als Produktfunktion der Einzelelektronenzustände geschrieben werden. Ist also das erste Elektron im Zustand $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ und das zweite im Zustand $\psi_b(\mathbf{r}_2)$, so lässt sich die Gesamt-Ortswellenfunktion als $\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$ schreiben. Würden wir nun einfach die beiden Teilchen vertauschen, so hätten wir $\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)$. Auch dieser Gesamt-Ortswellenfunktion ist also weder symmetrisch noch antisymmetrisch, wie durch die

Austauschsymmetrie vorgeschrieben ist. Deswegen müssen wir auch hier eine geeignete Linearkombination ansetzen. Zusammen mit der Spinwellenfunktion des vorherigen Abschnitts erhalten wir

$$\begin{aligned}\psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \chi_S \\ \psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \chi_T.\end{aligned}\quad (6.7)$$

Die Energien der beiden Zustände lauten

$$\begin{aligned}E_S &= \int \psi_S^* \hat{H} \psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ E_T &= \int \psi_T^* \hat{H} \psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.\end{aligned}\quad (6.8)$$

wobei man die Spinwellenfunktionen als normiert annimmt.

Für die Differenz der beiden Energien erhält man nach kurzer Rechnung

$$E_S - E_T = 2 \underbrace{\int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{H} \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{\equiv J}.\quad (6.9)$$

Dieses Integral (und damit die Energiedifferenz) ist *wegen der Coulomb-Abstoßung* ungleich Null und heißt **Austauschintegral J** . Es gilt

$$J = \frac{E_S - E_T}{2}.\quad (6.10)$$

6.2.3 Vom Austauschintegral zum Heisenberg-Modell

Mittels (6.5) versuchen wir nun, diese Energiedifferenz zu parametrisieren. Wir stellen dazu einen effektiven Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - \underbrace{(E_S - E_T)}_{\equiv \hat{H}^{\text{Spin}}} \hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b,\quad (6.11)$$

auf, der aus einem konstanten und einem spinabhängigen Term besteht. Er ist so konstruiert, dass sich für den Singulettzustand ($\mathbf{S}^a \cdot \mathbf{S}^b = -3/4$) der Eigenwert E_S ergibt, für den Triplettzustand ($\mathbf{S}^a \cdot \mathbf{S}^b = 1/4$) der Eigenwert E_T . Gewonnen haben wir eine nähere Bestimmung des Faktors im spinabhängigen Teil des Hamilton-Operators, denn wir können schreiben

$$\hat{H}^{\text{Spin}} = -2J \hat{\mathbf{S}}^a \cdot \hat{\mathbf{S}}^b.\quad (6.12)$$

Das Vorzeichen von J ist nun entscheidend. Für $J > 0$ ist $E_S > E_T$ und der Triplettzustand mit $S = 1$ und paralleler Spinausrichtung liegt energetisch günstiger. Für $J < 0$ ist $E_S < E_T$ und der Singulettzustand mit $S = 0$ und antiparalleler Ausrichtung wird bevorzugt. Für zwei Elektronen lässt sich dieses Problem im Grundkurs Quantenmechanik lösen, für ein allgemeines Vielteilchenproblem ist es allerdings nicht analytisch lösbar.

Wichtig ist, dass der Hamilton-Operator (6.12) sehr wahrscheinlich auf das vorliegende Problem der Wechselwirkung zwischen atomaren (lokalisierten) Spins zutrifft. Dieses motiviert das sogenannte **Heisenberg-Modell** mit dem Heisenberg-Hamilton-Operator

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j,\quad (6.13)$$

wobei J_{ij} die Austauschkonstante zwischen dem i -ten und dem j -ten Spin bezeichnet und die Einschränkung $i < j$ bei der Summe die Doppelzählung vermeidet. Manchmal wird allerdings auch über alle i, j summiert oder aber J als $E_S - E_T$ definiert (also ohne den Faktor $1/2$). In beiden Fällen fällt dann der Faktor 2 in (6.13) weg. Sehr oft ist es so, dass man nur die Wechselwirkungen *zwischen nächsten Nachbarn* berücksichtigt und diese auch als konstant setzt. Dann kann man J_{ij} durch J ersetzen.

Sind beide Elektronen auf einem Atom, so ist J meistens positiv, d.h. der Triplettzustand wird stabilisiert, was wiederum eine antisymmetrische Ortsfunktion erfordert. Dies ist konsistent mit der ersten Hundschen Regel.

Fassen wir noch einmal zusammen:

- (1) Wegen des Pauli-Prinzips bzw. der fermionischen Eigenschaft des Elektrons ist die Symmetrie der Ortswellenfunktion unterschiedlich für Singulett- und Triplettzustand.
- (2) Die Coulomb-Wechselwirkung sorgt dafür, dass diese beiden Zustände mit unterschiedlicher räumlicher Symmetrie auch unterschiedliche Energien besitzen.

Also: *Rein elektrostatische Kräfte führen zu einer magnetischen Wechselwirkung!*

Man spricht von **direktem Austausch**, wenn die Austauschwechselwirkung *zwischen überlappenden Orbitalen* stattfindet. In Festkörpern tritt dieser einfache Fall allerdings nicht häufig auf, weil es schlichtweg zu wenig Überlapp zwischen den benachbarten Orbitalen gibt. Wir erinnern uns an die wichtigen 4f-Elektronen, die so tief im Inneren des Atoms sitzen, dass der Überlapp zum nächsten Nachbarn in der Tat fast verschwindet.² Wir wollen uns deshalb in den folgenden Abschnitten den wichtigen Mechanismen des **indirekten Austauschs** zuwenden: Superaustausch und Doppelaustausch.

6.3 Der Superaustausch

Indirekte Austauschprozesse sind von großer Bedeutung bezüglich der Realisierung eines langreichweitig geordneten magnetischen Grundzustandes. Bei solchen Prozessen „hüpfen“ Elektronen (und die damit verbundenen Spins) virtuell oder real mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von einem Gitterplatz zum nächsten und erniedrigen so die Gesamtenergie. Diese Prozesse wollen wir in den folgenden Abschnitten näher beschreiben, wobei wir hier mit dem **Superaustausch** beginnen. Er ist ein Effekt in 2. Ordnung Störungstheorie und damit nur relativ kompliziert theoretisch korrekt zu beschreiben. Basierend auf einer Idee von Kramers³ aus dem Jahr 1934 hat Anderson⁴ 1950 eine vereinfachte Theorie vorgestellt. Hier wollen wir aber nur einen qualitativen Überblick über die Prozesse geben und nicht das quantitative Resultat für die Energieerniedrigung herleiten. Das Hüpfen von Elektronen zu Nachbarplätzen ist nicht nur entscheidend für die magnetischen Wechselwirkungen, sondern auch für den *elektrischen Transport*, weshalb wir bei unserer Diskussion auch auf die Transporteigenschaften zu sprechen kommen. Dabei werden wir öfter auf das Beispiel der dotierten Manganate zurückgreifen. Die gemachten Überlegungen können aber größtenteils auch auf andere Übergangsmetalloxide übertragen werden. Wir bewegen uns damit weg vom Ein-Elektronen-Bild der Festkörperphysik, in dem man mit einem freien Elektronengas im gitterperiodischen Potenzial das Verhalten von Metallen,

² Nicht einmal in den 3d-Übergangsmetallen ist der direkte Austausch relevant. Dort handelt es sich meist um metallischen Magnetismus, der gesondert zu behandeln ist. Man muss dann die lokalisierten Elektronen zusammen mit dem Bandcharakter berücksichtigen und gelangt so zum Band-Ferromagnetismus, den wir in Kapitel 5.4 besprochen hatten.

³ H.A. Kramers, "L'Interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique", *Physica* **1**, 182 (1934)

⁴ P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction", *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950)

Halbleitern oder Isolatoren beschreiben kann, und hin zu einem **Mehr-Elektronen-Bild** mit konkreten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen.

6.3.1 Hubbard-Modell und nicht-entartete Niveaus

Eine einfache Beschreibung der Situation sollte das Hüpfen von Elektronen zwischen den Gitterplätzen sowie ihre Coulomb-Wechselwirkung beinhalten. Die orbitale Struktur der involvierten Ionen wollen wir hier zunächst nicht berücksichtigen. Ausgangspunkt unserer Diskussion soll ein Gitter sein mit pro Gitterplatz einem Elektron mit Spin $\frac{1}{2}$ (Spinrichtung $\sigma = \uparrow$ oder \downarrow), das genau ein Niveau zur Verfügung hat (Bild 6.4), also *genauso viele Elektronen wie Gitterplätze*. Man spricht von *halber Bandfüllung*. Dieses Elektron könnte z.B. das e_g -Elektron in LaMnO_3 sein (vgl. Kapitel 4). Zur Beschreibung dieser Situation verwenden wir das so genannte **Hubbard-Modell**.⁵

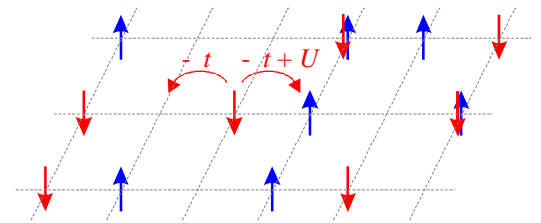


Bild 6.4: Hüpfen von Elektronen im periodischen Gitter

Der Hamilton-Operator lautet

$$\hat{H} = \hat{H}_t + \hat{H}_U. \quad (6.14)$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie

$$\hat{H}_t = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}). \quad (6.15)$$

Der Operator $c_{i\sigma}$ vernichtet auf dem Platz i ein Elektron mit Spin σ , $c_{j\sigma}^+$ erzeugt am Ort j ein Teilchen mit dem entsprechenden Spin. Summiert wird nur über benachbarte Plätze $i < j$ (dargestellt durch die spitzen Klammern $\langle ij \rangle$) und ohne Mehrfachbesetzungen wegen des Pauli-Prinzips. Die sog. *Hüpfamplitude* $t > 0$ ist ein Maß für die kinetische Energie, die ein Elektron durch die Delokalisierung gewinnt. H_t beschreibt also das (virtuelle) „Hüpfen“ eines Elektrons von Platz i zum Nachbarplatz j und wieder zurück. Insbesondere ändert H_t den Gesamtspin nicht.

Der zweite Term

$$\hat{H}_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (6.16)$$

trägt der Coulomb-Energie U Rechnung, die es kostet, wenn zwei Elektronen denselben Gitterplatz i belegen. Der Operator $n_{i\sigma}$ zählt die Elektronen mit Spin σ am Platz i .

Für $U \ll t$ beschreibt der Modell-Hamilton-Operator (6.14) einen metallischen Zustand

$$\hat{H}_t = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (6.17)$$

(Bild 6.5(a)). Hierbei haben wir für die Banddispersion die einfachste „tight binding“-Näherung mit Hüpfen nur zwischen nächsten Nachbarn im kubischen Gitter mit Gitterkonstante a angenommen.

⁵ J. Hubbard, „Electron Correlations in Narrow Energy Bands“, *Proceedings of the Royal Society of London A* **276**, 238 (1963)

Für $U \gg t$ dominiert der Beitrag von H_U . Ein Elektron, das zum Nachbarplatz hüpft, gewinnt zwar die Energie t , muss aber dafür die viel größere Energie U bezahlen. Der energetisch günstigste Zustand ist deshalb offensichtlich derjenige ohne Mehrfachbesetzungen, d.h. jeder Platz ist einfach besetzt (Bild 6.5(b)). Dieser Zustand ist nicht metallisch, wir erhalten einen sog. **Mott-Hubbard-Isolator**. Da H_U alleine aber keine Verknüpfung verschiedener Gitterplätze enthält, hängt die Energie des mit H_U verbundenen Zustandes nicht von der Orientierung der einzelnen Spins

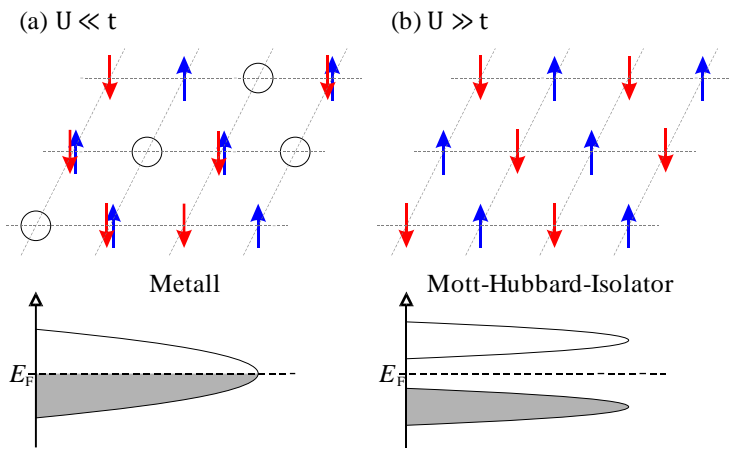


Bild 6.5: Übergang vom (a) Metall zum (b) Mott-Hubbard-Isolator.

zueinander ab. Wir würden also mit H_U alleine keinen magnetischen Ordnungszustand erhalten. Das ändert sich, wenn virtuelles Hüpfen zwischen den Gitterplätzen eingeschaltet wird. Die Elektronen können nun kinetische Energie gewinnen ($H_t < 0$), müssen aber die potentielle Energie H_U aufbringen. Diese angeregten Zustände können wir dem Grundzustand beimischen, so dass es insgesamt zu einer *Absenkung der Gesamtenergie* kommt (dies entspricht formal einer kovalenten Bindung). Der Energiegewinn kann mit Störungstheorie zweiter Ordnung (in $t/U \ll 1$) bestimmt werden und liegt in der Größenordnung t^2/U . Zusätzlich tritt eine *Tendenz zu antiferromagnetischer Spinordnung* auf. Dies ist in Bild 6.6 am Beispiel zweier d_{z^2} -Orbitale illustriert.⁶

Wir können dies sofort durch folgende einfache Überlegung verstehen: (a) Haben zwei Elektronen auf benachbarten Plätzen parallele Spin-Orientierung, so verbietet das Pauli-Prinzip ein Hüpfen. Es ist keine Absenkung der Gesamtenergie möglich, $\Delta E = 0$. (b) Haben sie dagegen antiparallele Spinrichtungen, ist der Hüpfprozess erlaubt. Das Elektron hüpfert mit Matrixelement t zum Nachbarplatz und wieder zurück. Der Energiegewinn ist $\Delta E = -2t^2/U$. Der Beitrag H_t in (6.14) kommt zweimal zum Tragen, wodurch wir t^2 im Zähler erhalten. Im Nenner steht die Energie U des virtuellen Zwischenzustandes und der Faktor 2 kommt dadurch zustande, dass das Elektron sowohl nach links als auch nach rechts hüpfen kann.

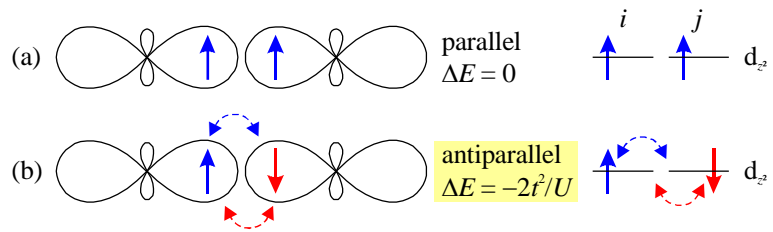


Bild 6.6: Schema zum Ein-Niveau-Superaustausch am Beispiel zweier zueinander gerichteter d_{z^2} -Orbitale: Die antiparallele Spinorientierung (b) wird energetisch bevorzugt.

Der Energiegewinn des gerade beschriebenen Prozesses kann anschaulich wie folgt abgeschätzt werden: Im Ansatz $|\psi\rangle_\gamma \propto (c_{i\uparrow}^+ c_{j\downarrow}^+ + \gamma c_{j\uparrow}^+ c_{i\downarrow}^+) |0\rangle$ wird mit einer Amplitude γ der Zustand beigemischt, bei dem ein Elektron vom Platz i virtuell zum Platz j gehüpft ist. $|0\rangle$ ist der „Vakuumzustand“, er repräsentiert das Gitter mit den zwei *unbesetzten* Plätzen i und j . Die Berechnung des Erwartungswerts von H_t in diesem Zustand, ${}_\gamma \langle \psi | \hat{H}_t | \psi \rangle_\gamma$, ergibt eine Absenkung der kinetischen Energie von der Größen-

⁶ Bezeichnungen wie d_{z^2} beziehen sich streng genommen auf ein bestimmtes Koordinatensystem. Bei entsprechender Orientierung entlang einer anderen Achse entstehen d_{x^2} - bzw. d_{y^2} -Orbitale. Im Folgenden wird der Einfachheit halber ein Orbital mit der Gestalt eines d_{z^2} -Orbitals ohne Berücksichtigung eines speziellen Koordinatensystems mit d_{z^2} -Orbital bezeichnet. Diese Konvention soll entsprechend auch für d_{x^2,y^2} -Orbitale gelten.

ordnung $-\gamma t$. Analog lässt sich der Zuwachs an potentieller Energie durch Bestimmung des Erwartungswerts von H_U im Zustand $|\psi\rangle_\gamma$ bestimmen: Er ist von der Ordnung $\gamma^2 U$. Minimieren wir die Gesamtenergie als Funktion von γ , so ergibt sich ein Extremum bei $\gamma \approx t/U$ und die entsprechende Energieabsenkung ist von der Größenordnung t^2/U . Die *Berechnung* der Energieänderung in 2. Ordnung, wie sie aus der Störungstheorie der Quantenmechanik bekannt ist, liefert ein vergleichbares Resultat.

Als Ergebnis erhalten wir eine Bevorzugung des Zustandes mit antiparallelen Spins, also einen antiferromagnetischen Grundzustand. Wir können dies auch als eine effektive Austauschwechselwirkung

$$\hat{H}^{\text{SE}} = -J^{\text{SE}} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad \text{mit} \quad J^{\text{SE}} = -\frac{2t^2}{U}, \quad (6.18)$$

auffassen. Das virtuelle Hüpfen der Elektronen führt zu einer antiferromagnetischen Heisenberg-Austauschwechselwirkung. Dieser Austausch wird üblicherweise **Superaustausch** (*super exchange*, SE) genannt (manchmal auch *kinetische Austauschkopplung*, obwohl dieser Begriff streng genommen für eine analoge Wechselwirkung von magnetischen Ionen über ein diamagnetisches Ion steht). Das Pauli-Prinzip hat dabei offensichtlich maßgeblichen Anteil an den antiferromagnetischen Korrelationen der Elektronen in dem Gitter, weil zwei Elektronen nicht denselben 1-Teilchen-Zustand besetzen dürfen.

6.3.2 Austausch zwischen entarteten Niveaus

Wir wollen nun die Situation betrachten, in der wir pro Gitterplatz nach wie vor ein Elektron haben, für das jetzt allerdings auf jedem Gitterplatz *zwei Niveaus gleicher Energie* zur Aufnahme zur Verfügung stehen. Dies ist ja für ein reales Kristallgitter von großer Relevanz, da auf den Gitterplätzen Ionen mit mehreren, auch energetisch entarteten Niveaus sitzen (z.B. die e_g -Niveaus in LaMnO_3 bei Abwesenheit von Jahn-Teller-Verzerrungen). Befindet sich ein Elektron in einem der Niveaus, ein zweites in dem anderen Niveau, so vereinbaren wir in diesem Modell, dass die Elektronen verschiedene 1-Teilchen-Zustände einnehmen. In diesem Fall dürfen zwei Elektronen am selben Gitterplatz gleichen Spin haben, ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen. Für LaMnO_3 sind in Bild 6.7 die vier möglichen Grundkonfigurationen zweier benachbarter Plätze „links“ und „rechts“ mit den zwei energetisch entarteten Niveaus d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ gezeichnet. Die Pfeile sollen die Spins der Elektronen in den jeweiligen Orbitalen repräsentieren. Im Ausdruck für H_t müssen wir jetzt t durch t_{ij} ersetzen. Wir wollen der Einfachheit halber im Folgenden annehmen, dass $t_{ij} = t$ für $i = j$ und $t_{ij} = 0$ für $i \neq j$. Dies ist eine gute Näherung, wenn die beiden beteiligten Orbitale orthogonal zueinander sind, so dass der Überlapp und damit das Hüpfen zwischen den orthogonalen Orbitalen verschwindet (in Bild 6.7 bedeutet dies, dass das Elektron nicht in das schattierte Orbital hüpfen kann).

Wir wollen nun die in Bild 6.7(a)-(d) gezeigten Fälle diskutieren: (a) und (b) entsprechen genau den unter 6.3.1 diskutierten Fällen, wo beide Elektronen im selben Orbital sitzen. Es kommt zu antiferromagnetischer Ordnung. In den Fällen (c) und (d) sitzen die Elektronen dagegen in verschiedenen Orbitalen. Für (c) erhält man analog (b) eine Energieabsenkung von $-2t^2/U$, allerdings widerspricht der Prozess der ersten Hundschen Regel („S maximal“). Interessant wird deshalb Fall (d). Hüpfet das Elektron, so muss es zwar die Coulomb-Energie U aufbringen, gewinnt aber gleichzeitig die Hundsche Kopplungsenergie J_H , die in den Manganaten etwa 1,5 eV beträgt. So stellt für $U > J_H$ Konfiguration (d) den energetisch günstigsten Zustand dar. Der Energiegewinn beträgt in 2. Ordnung Störungstheorie $\Delta E = -\frac{2t^2}{U-J_H}$. Aus der Stellung der Spins in (d) liest man insbesondere direkt ab, dass hier – im Gegensatz zum Ein-Niveau-Gitter – ferromagnetische Korrelationen der Spins benachbarter Ionen vorliegen.

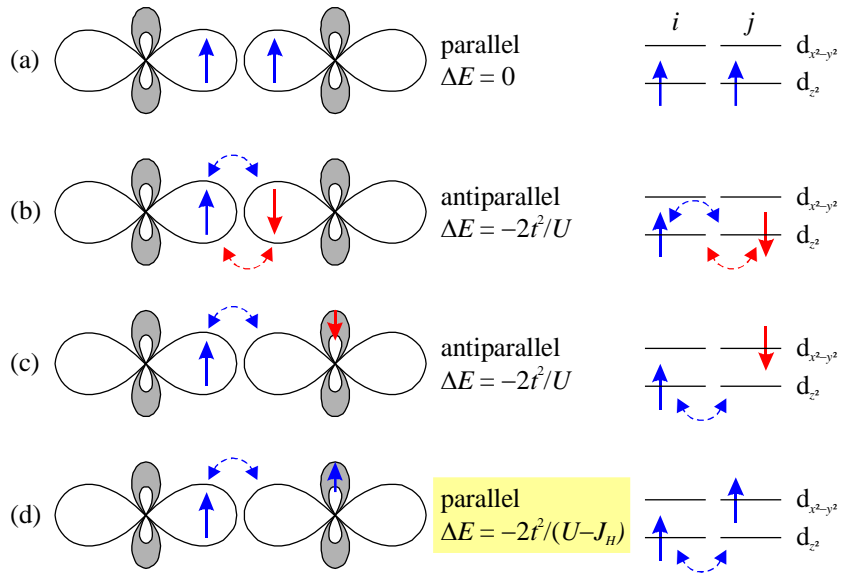


Bild 6.7: Superaustausch im Fall zweifacher Entartung unter Berücksichtigung von Hundscher Kopplung am Beispiel von aufeinander gerichteten d_{z^2} -Orbitalen und dazu orthogonalen $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen (schattiert; der Teil des Orbitals senkrecht zur Zeichenebene ist nicht gezeigt). Die günstigste Anordnung führt zu ferromagnetischen Korrelationen.⁷

Der Energiegewinn beträgt in 2. Ordnung Störungstheorie $\Delta E = -\frac{2t^2}{U-J_H}$. Aus der Stellung der Spins in (d) liest man insbesondere direkt ab, dass hier – im Gegensatz zum Ein-Niveau-Gitter – ferromagnetische Korrelationen der Spins benachbarter Ionen vorliegen.

Beim Übertragen dieses Ergebnisses auf LaMnO_3 treten zwei kleinere Komplikationen auf. Zum einen hat ein Mangan-Ion mehr als ein Elektron in der 3d-Schale. Zum anderen liegen zwischen den Mangan-Ionen O^{2-} -Ionen, so dass die Mangan-Spins primär nicht direkt miteinander wechselwirken können. Stattdessen gibt es eine Wechselwirkung über das diamagnetische Sauerstoffion. Auf diese Feinheiten werden wir in Abschnitt 6.4 zu sprechen kommen.

Gemäß (6.10) können wir aus der Energiedifferenz der antiparallelen (b,c) und der parallelen (d) Spinausrichtung eine effektive Austauschkonstante

$$J^{\text{SE}} = -\frac{2t^2}{U} + \frac{2t^2}{U-J_H} = \frac{2t^2 J_H}{U^2 - J_H U} \approx \frac{2t^2 J_H}{U^2} \quad (6.19)$$

bestimmen. Hierbei haben wir berücksichtigt, dass üblicherweise $U \gg J_H$ gilt. Wir sehen, dass wir einen ferromagnetischen Austausch erhalten ($J^{\text{SE}} > 0$), der aber wegen $J_H/U \ll 1$ relativ schwach ist.

6.3.3 Vertiefungsthema: Mott-Hubbard- und Ladungstransfer-Isolatoren

In unserer bisherigen, idealisierten Diskussion haben wir angenommen, dass das Hüpfen der Elektronen direkt von Platz zu Platz erfolgt. Dies ist aber in realen Übergangsmetalloxiden wie dem LaMnO_3 gar nicht der Fall. Das Hüpfen der Elektronen zwischen den Mn-3d-Orbitalen erfolgt hier über das dazwischenliegende Sauerstoff-2p-Orbital. In vielen Fällen ist dieses Detail allerdings nicht sehr wich-

⁷ I. Khomskii und G.A. Sawatzky, “Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides”, *Solid State Commun.* **102**, 87 (1997)

fig. Wir können einfach sagen, dass benachbarte Ionen (z.B. Mn^{3+} -Ionen) immer dann in Wechselwirkung treten, wenn ein Elektron in einem Orbital eines bestimmten Gitterplatzes eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Orbital des Nachbarplatzes hat, egal ob das Hüpfen direkt zwischen den Orbitalen oder über dazwischenliegende Orbitale erfolgt. Dies ist gerade die Essenz des oben eingeführten Hüpfens zwischen Gitterpunkten mit dem Transferintegral t . Wenn die Orbitale nicht überlappen, ist die Hüpfamplitude t gleich Null. Die Hüpfamplitude t ist also ein Maß für den Überlapp der Orbitale. Es reicht dabei aus, die äußersten Schalen der Ionen, d.h. die $3d$ -Orbitale des Mangans und die $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs, zu berücksichtigen, da der Überlapp energetisch tiefer liegender Orbitale deutlich kleiner ist.

Berücksichtigen wir sowohl die d -Elektronen des Übergangsmetallions als auch die p -Elektronen des Sauerstoffs, so nimmt der Hamilton-Operator (6.14) die kompliziertere Form

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \left\{ \varepsilon_d d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \varepsilon_p p_{j\sigma}^+ p_{j\sigma} - t_{pd} (d_{i\sigma}^+ p_{j\sigma} + h.c.) \right\} + U \sum_i n_{d_i\uparrow} n_{d_i\downarrow} \quad (6.20)$$

an. Hierbei beschreibt U die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb der $3d$ -Orbitale, also am Mn-Platz. Die Operatoren $d_{i\sigma}^+$ und $d_{i\sigma}$ bzw. $p_{j\sigma}^+$ und $p_{j\sigma}$ sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Elektron am Ort des Übergangsmetallions (d) bzw. am Sauerstoffplatz (p), ε_d und ε_p sind die Energien der $3d$ - und der $2p$ -Zustände und t_{pd} beschreibt die Hüpfamplitude zwischen den $3d$ - und den $2p$ -Orbitalen. Für „h.c.“ ist der hermitesch konjugierte Ausdruck einzusetzen. Für das Hüpfen zwischen den d -Orbitalen über die Sauerstoff $2p$ -Orbitale ist entscheidend, wie groß der energetische Abstand der $2p$ -Orbitale zu den beteiligten $3d$ -Orbitalen ist. Wir nennen diesen Energieabstand die **Ladungstransfer-Energie** oder das *charge transfer gap* Δ_{CT} (siehe auch Bild 6.8).

$$\Delta_{CT} \equiv \varepsilon_d - \varepsilon_p \quad (6.21)$$

Abhängig vom Verhältnis Δ_{CT}/U können wir zwei Fälle unterscheiden.

(1) $\Delta_{CT} \gg U$ (Mott-Hubbard-Isolator):

Liegen die $2p$ -Orbitale sehr tief, wird $\Delta_{CT} \gg U$ und der energetisch am niedrigsten liegende Ladungsanregungszustand ist derjenige, bei dem ein d -Elektron vom einem Übergangsmetallion zum benachbarten transferiert wird. Dieser Prozess kostet die Energie U . Wir haben bereits oben gesehen, dass wir für $U \gg t$ einen isolierenden Grundzustand erhalten, den wir als **Mott-Hubbard-Isolator** bezeichnet haben. Die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband besitzt d - d -Charakter und ist von der Größenordnung U . Beispiele sind V_2O_3 , Ti_2O_3 oder Cr_2O_3 . Natürlich erfolgt das Hüpfen nicht direkt zwischen den beiden Übergangsmetallen, sondern über die Sauerstoffplätze. Wir können aber mit Hilfe von Störungsrechnung ein effektives d - d -Hüpfmatrixelement $t_{dd} = t = t_{pd}^2 / \Delta_{CT}$ einführen, so dass wir dann unseren einfachen Hamilton-Operator (6.15) verwenden können. Wir sehen, dass unsere obige vereinfachte Betrachtung für den Fall $\Delta_{CT}/U \gg 1$ eine gute Näherung war.

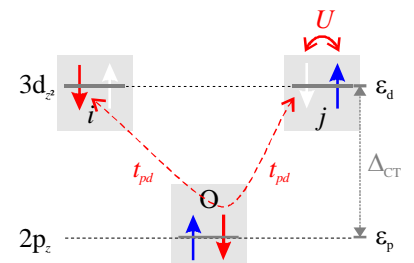


Bild 6.8: Virtuelle Hüpfprozesse beim Mott-Hubbard-Isolator. Unbesetzte Plätze sind durch weiße Pfeile eingezeichnet. Details siehe Text.

(2) $\Delta_{CT} \ll U$ (Ladungstransfer-Isolator):

Liegen die $2p$ -Orbitale dagegen nahe bei den $3d$ -Niveaus, wird $\Delta_{CT} \ll U$ und der niedrigste Ladungsanregungszustand ist derjenige, bei dem ein Elektron aus einem $2p$ -Niveau des Sauerstoffs in ein $3d$ -Niveau des benachbarten Übergangsmetallions transferiert wird. Wir erhalten dadurch ein Loch am Sauerstoffplatz (Liganden). Für ein Elektron pro Übergangsmetallion und $\Delta_{CT}/t \gg 1$ erhalten wir wiederum einen isolierenden Grundzustand, den wir als **Ladungstransfer-Isolator** bezeichnen. Die Bandlücke wird nun nicht mehr durch U , sondern durch das kleinere Δ_{CT} bestimmt. Ein Beispiel dafür ist NiO ($U = 7 \dots 9$ eV, $\Delta_{CT} = 4,3$ eV).⁸ Im einfachsten Fall ist der Zustand antiferromagnetisch, wobei die effektive Austauschkopplung nicht mehr durch (6.18) sondern durch

$$J^{SE} = -\frac{2(t_{pd}^2/\Delta_{CT})^2}{2\Delta_{CT} + U_{pp}} = -\frac{2t_{eff}^2}{2\Delta_{CT} + U_{pp}}, \quad (6.22)$$

gegeben ist (siehe hierzu Bild 6.8). Wir müssen hier die effektiven Hüpfamplituden t_{eff} und die Energie $2\Delta_{CT} + U_{pp}$ des virtuellen Zwischenzustandes verwenden, wobei U_{pp} die Coulomb-Abstoßung von zwei Löchern auf dem Sauerstoffplatz angibt.

Wir sehen, dass hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften kein wesentlicher Unterschied zwischen einem Mott-Hubbard Isolator und einem Ladungstransfer-Isolator zu erwarten ist. Die Unterschiede machen sich aber in den Anregungsspektren und bei den Transporteigenschaften bemerkbar. Entsprechend der von uns unterschiedenen zwei Grenzfälle kann nach *Zaanen, Sawatzky und Allen*⁹ das in Bild 6.10 gezeigte Phasendiagramm gezeichnet werden.

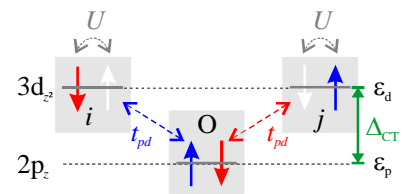


Bild 6.9: Virtuelle Hüpfprozesse beim Ladungstransfer-Isolator. Unbesetzte Plätze sind durch weiße Pfeile eingezeichnet. Details siehe Text.

6.3.4 Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln

Bei der Diskussion der magnetischen Austauschwechselwirkung haben wir in Abschnitt 6.3.2 nur die einfachsten Fälle diskutiert, bei denen wir von einem Elektron in einem nicht- oder zweifach entarteten d-Orbital ausgegangen sind. Diese Betrachtungsweise ist häufig zu einfach, und es müssen Details der orbitalen Struktur berücksichtigt werden. Die Details der orbitalen Struktur bestimmen z.B. den Überlapp mit den Sauerstoff $2p$ -Niveaus und mögliche orbitale Entartungen. Die Diskussion der magnetischen Wechselwirkungen kann dann in einigen Fällen sehr komplex sein. Goodenough, Kanamori und Anderson¹⁰ haben einfache Regeln formuliert, mit denen die magnetische Austauschwechselwirkung in den meisten Fällen richtig vorhergesagt werden kann. Wir wollen deshalb diese **Goodenough-**

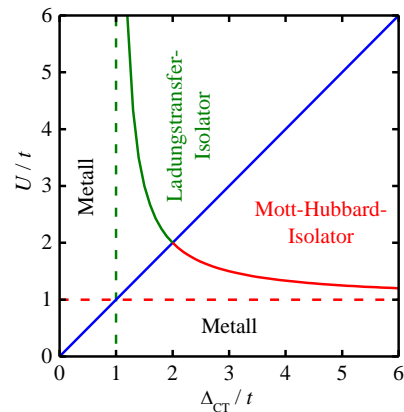


Bild 6.10: Zaanen-Sawatzky-Allen-Phasendiagramm mit den Parameterbereichen für einen Mott-Hubbard- ($\Delta_{CT} > U$) und einen Ladungstransfer-Isolator ($\Delta_{CT} < U$).

⁸ G.A. Sawatzky and J.W. Allen, "Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO", *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984)

⁹ J. Zaanen, G.A. Sawatzky und J.W. Allen, "Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds", *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985)

¹⁰ J.B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond* (Interscience Publishers, New York, 1963); K.I. Kugel und D.I. Khomskii, "The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds", *Sov. Phys. Usp.* **25**(4), 231 (1982)

Kanamori-Anderson-(GKA)-Regeln kurz vorstellen und ihren physikalischen Hintergrund diskutieren.

Wir werden die GKA-Regeln wieder am Beispiel von LaMnO_3 diskutieren. Wir haben gesehen, dass der d-d-Überlapp über die p-Elektronen des Sauerstoff-Liganden geschieht. Wir müssen deshalb die Geometrie der relevanten Orbitale berücksichtigen. Dies ist in Bild 6.11 schematisch gezeigt. Das p-Orbital des Sauerstoffs ist mit zwei Elektronen gefüllt. Die Konfiguration beim Mangan ist etwas komplizierter: drei Elektronen besetzen die drei t_{2g} -Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} und bilden den so genannten „Rumpfspin“ $S = 3/2$. Das heißt, diese Elektronen bleiben stets am Manganplatz und bilden einen lokalen Spin. Das vierte Elektron besetzt das durch den Jahn-Teller Effekt energetisch günstigere der beiden e_g -Orbitale (bei elongierten Oktaedern das d_{z^2} -Orbital) und kann hüpfen. Die

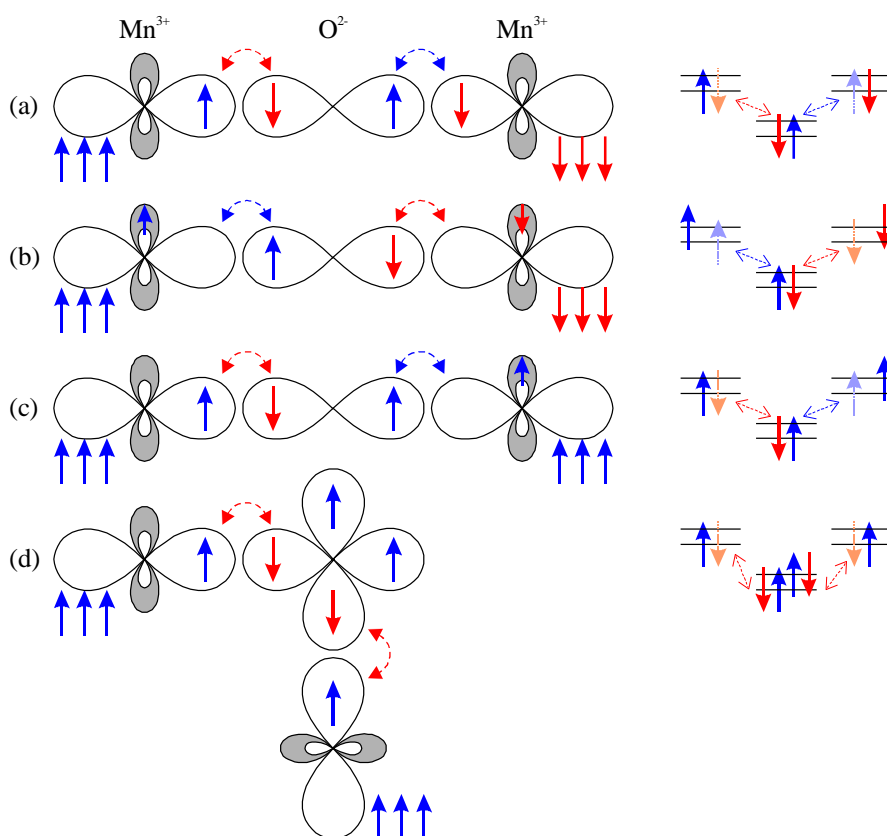


Bild 6.11: Zur Veranschaulichung der Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln sind die d_{xy} - (d_{xz} -) (d_{yz} -) Orbitale (links und rechts) sowie die p_z -Orbitale (mitte) einer Mn-O-Mn-Bindung gezeigt. Die Dreier-Pfeilgruppen symbolisieren den Rumpfspin $S = 3/2$ der drei nicht gezeigten t_{2g} -Orbitale. Je nach Besetzung der d_{z^2} -Orbitale ergeben sich antiferromagnetische (a,b) bzw. ferromagnetische Korrelationen (c,d).

Dreier-Pfeilgruppen an den Orbitalen in Bild 6.11 stellen den Rumpfspin der drei t_{2g} -Elektronen dar. In diesem Beispiel zeigen die d_{z^2} -Orbitale auf das Sauerstoffion. Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, wie diese Orbitale besetzt sein können. Diese werden uns zu den drei **GKA-Regeln** führen.

Erste GKA-Regel

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

Diese Regel ist in Bild 6.11(a) und (b) veranschaulicht. Beide Übergangsmetall-(Mn-)Ionen haben ein (oder kein) Elektron in aufeinander gerichteten d_{z^2} -Orbitalen (deshalb spricht man manchmal auch vom 180° -Austausch zwischen halb gefüllten Orbitalen). Wenn die Elektronen in den beiden Mangan-Sauerstoff-Bindungen wie im Ein-Niveau-Gitter hüpfen, so stellen sich die Spins der benachbarten Mangan-Ionen in den d_{z^2} -Orbitalen antiparallel. Wegen der starken intraatomaren Hundschen Kopplung müssen die Rumpfspins parallel zu den jeweiligen itineranten Spins stehen: die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Mangan-Plätze ist also antiferromagnetisch.

Zweite GKA-Regel

Der 180° -Austausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital ist schwach und ferromagnetisch.

Diese Regel ist in Bild 6.11(c) veranschaulicht, der sich von (a) dadurch unterscheidet, dass die Bindung des Sauerstoffs zum Mangan-Ion auf der linken und rechten Seite verschieden ist. Die Bindung auf der linken Seite ist analog zu der unter (a) beschriebenen. Bei der Bindung zum rechten Mangan-Ion ist das d_{z^2} -Orbital leer und das dazu orthogonale $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besetzt. Das p-Elektron des Sauerstoffs kann jetzt in das unbesetzte d_{z^2} -Orbital hüpfen. Die energetisch günstigste Konfiguration ist diejenige, bei der das Elektron gemäß der ersten Hundschen Regel mit parallelem Spin eingebaut wird. Das p-Elektron auf der linken Seite zieht dagegen eine antiferromagnetische Orientierung vor. Insgesamt ergibt sich dadurch eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Mn-Spins. Dieser Austausch entspricht dem in Abschnitt 6.3.2 diskutierten Austausch zwischen zweifach entarteten Niveaus, wobei die effektive Austauschkonstante (6.19) klein ist.

Dritte GKA-Regel

Der 90°-Austausch zwischen gefüllten Orbitalen ist schwach und ferromagnetisch.

Bild 6.11(d) zeigt den 90°-Austausch zwischen gefüllten Orbitalen. Die virtuellen Hüpfprozesse geschehen zwischen einem p_z -Orbital und dem linken Mn-Ion, sowie zwischen einem p_y -Orbital und dem rechten Mn-Ion. Das heißt, im virtuellen Zwischenzustand haben wir zwei Löcher am Sauerstoffplatz. Abhängig von der Orientierung der Mn-Spins haben die beiden am Sauerstoffplatz verbleibenden Elektronen eine parallele oder antiparallele Spinausrichtung. Da die Energie des Zwischenzustandes wie üblich im Nenner auftritt, wird der Zustand mit der kleinsten Energie des Zwischenzustandes favorisiert. Aufgrund der ersten Hundschen Regel ist dies der Zustand mit einer parallelen Spinausrichtung der Elektronen (oder Löcher) am Sauerstoffplatz. Folglich sind die Spins der beiden Mn-Ionen ebenfalls parallel ausgerichtet.

Die effektive Austauschkonstante ergibt sich wiederum aus der Energiedifferenz der parallelen und antiparallelen Konfiguration:

$$J^{SE} \approx -\frac{2t_{pd}^4}{\Delta_{CT}^2} \left(\frac{1}{2\Delta_{CT} + U_p - J_H} - \frac{1}{2\Delta_{CT} + U_p} \right) \approx -\frac{t_{pd}^4}{\Delta_{CT}^2} \frac{J_H}{(2\Delta_{CT} + U_p)^2} \quad (6.23)$$

Mit den bisherigen Überlegungen können wir nun die magnetische Ordnung von LaMnO_3 erklären, wenn wir die in Bild 6.12 gezeigte orbitale Struktur annehmen. Die Sauerstoff-Orbitale und die unbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Wir erkennen nun leicht, dass in den waagerechten Ebenen jeweils ein halbgefülltes auf ein unbesetztes Orbital zeigt: also ordnen die Ebenen ferromagnetisch. Zwischen den Ebenen überlappen immer leere Orbitale, es ergibt sich eine antiferromagnetische Abfolge. In einer Arbeit von Khomskii und Sawatzky¹¹ wird gezeigt, dass sich der ferromagnetische Austausch in den Ebenen nur deshalb behaupten kann, weil die Ionen einen Rumpfs핀 $S = 3/2$ und eine starke Hundsche Kopplung haben. Über die Richtung der magnetischen Momente relativ zu den Ebenen lässt sich aus diesen Überlegungen nichts sagen. Offenbar hat LaMnO_3 eine gewisse Tendenz zu ferromagnetischer Ordnung. Dies wird experimentell dadurch

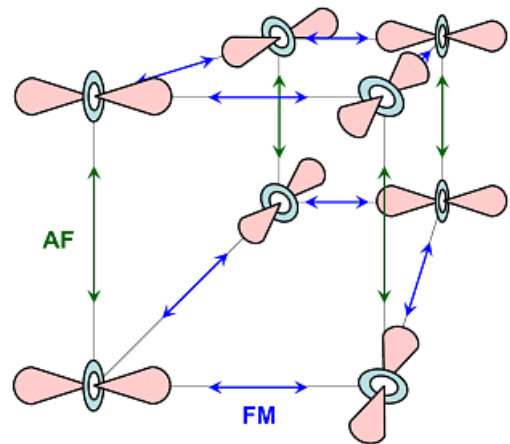


Bild 6.12: Orbitale Ordnung in LaMnO_3 . Es sind nur die besetzten $3d_{z^2}$ -Orbitale gezeigt. Die auf diesen senkrecht stehenden $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

¹¹I. Khomskii und G.A. Sawatzky, "Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides", *Solid State Commun.* **102**, 87 (1997)

untermauert, dass bei einer geringfügig nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung bereits Ferromagnetismus auftritt.¹²

Daran anschließend stellt sich sofort die Frage, ob das System durch eine andere orbitale Ordnung in drei Dimensionen ferromagnetisch werden könnte (ohne teilweise antiferromagnetische Wechselwirkungen). Es ist leicht einzusehen, dass das nicht möglich ist: Wenn im gesamten Kristall ferromagnetische Ordnung existierte, dann auch in einem Würfel wie in Bild 6.12. Es müsste für diese magnetische Ordnung auf jeder Kante des Würfels ein einfach gefülltes auf ein leeres Orbital zeigen, es werden also insgesamt zwölf solcher Bindungen gebraucht. Es gibt jedoch nur acht Gitterplätze und damit auch nur acht einfach besetzte Orbitale. Man müsste also acht Orbitale auf zwölf Bindungen verteilen. Abstrahiert auf die Kombinatorik müsste man acht Kugeln so in zwölf Kisten unterbringen, dass jede Kiste eine Kugel enthält. Das ist aber nicht erfüllbar.

Abschließend kann auch noch die magnetische Struktur von SrMnO_3 , das ausschließlich Mn^{4+} -Ionen enthält, erklärt werden. Hier sind nur leere d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale vorhanden, so dass *jedes* Ion antiferromagnetisch mit allen Nachbarn wechselwirkt. Wir erhalten dann eine antiferromagnetische Ordnung vom sog. Typ A.

6.4 Der Doppelaustausch

In den vorherigen Abschnitten haben wir Prozesse beschrieben, bei denen Elektronen sich nicht frei bewegen, sondern nur „kurzzeitig“ zum Nachbargitterplatz und wieder zurück gehüpft sind. In der Näherung $t \ll U$ haben wir von einem „virtuellen“ Hüpfen gesprochen. Mit dem teilweisen Ersetzen von La^{3+} -Ionen durch Sr^{2+} in LaMnO_3 wird formal ein Elektron aus einem besetzten Mangan-Orbital weggenommen. Nach den Erkenntnissen des vorherigen Abschnitts lässt sich schon vermuten, dass sich diese Änderung der Orbitalbesetzung auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Die ersten theoretischen Arbeiten von Zener, Anderson und Hasegawa, sowie de Gennes¹³ haben gezeigt, dass in LaMnO_3 durch Dotierung mit Löchern ferromagnetische, metallische Eigenschaften erreicht werden können. Die dabei neu auftretende Austausch-Wechselwirkung heißt *Doppelaustausch*. Sie wird im Folgenden skizziert.

6.4.1 Prinzip des Doppelaustauschs

In Bild 6.13 sehen wir ein Mn^{3+} -Ion mit einem Rumpfspin $S = 3/2$ (Dreier-Pfeilgruppe) aufgrund der drei lokalisierten t_{2g} -Elektronen und einem itineranten e_g -Elektron in einem d_{z^2} -Orbital, das über ein Sauerstoff-p-Orbital mit einem Mn^{4+} -Ion verknüpft ist (vgl. auch Kapitel 4). Diese Situation hat auf den ersten Blick gewisse Ähnlichkeit zu derjenigen in Bild 6.11(c). Dort haben die Mangan-Ionen jedoch immer gleiche Valenz. In Bild 6.13 hingegen findet der Austausch zwischen zwei Ionen unterschiedlicher Valenz statt. Das Elektron im d_{z^2} -Orbital des Mn^{3+} -Ions kann über das diamagnetische Sauerstoff-Ion hinweg auf den entsprechenden leeren Platz des Mn^{4+} -Ions wechseln, ohne dass eine

¹² A. Arulraj *et al.*, “Insulator–Metal Transitions, Giant Magnetoresistance, and Related Aspects of the Cation-Deficient LaMnO_3 Compositions $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$ and $\text{LaMn}_{1-\delta}\text{O}_3$ ”, *J. Solid State Chem.* **127**, 87 (1996); B.C. Hauback *et al.*, “Effect of Nonstoichiometry on Properties of $\text{La}_{1-t}\text{MnO}_{3+\delta}$: III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction”, *J. Solid State Chem.* **124**, 43 (1996); L. Ranno *et al.*, “Stoichiometry and electronic properties of LaMnO_3 ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L33 (1996); C. Ritter *et al.*, “Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ”, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997)

¹³ C. Zener, “Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure“, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951); P.W. Anderson und H. Hasegawa, “Considerations on Double Exchange“, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955); P.G. de Gennes, “Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals“, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960)

Anregungsenergie U aufgebracht werden muss. Die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes mit Elektronen, die beim Superaustausch vorgekommen ist und aufgrund der Coulomb-Abstoßung zu der großen Zusatzenergie U geführt hat, tritt hier wegen des fehlenden Elektrons am Platz des Mn^{4+} -Ions gar nicht auf. Dieser Austauschprozess heißt – aus historischen Gründen – **Doppelaustausch** (*double exchange*, DE).

Es ist sofort einsichtig, dass bei diesem Austausch gute elektrische Leitfähigkeit und ferromagnetische Spinordnung einander bedingen. Bei paralleler Ausrichtung der Rumpfspins der Mangan-Ionen kann sich das Elektron von einem Platz zum Nachbarn bewegen, da es gemäß der Hundschen Regel mit seinem Spin parallel zum Rumpfspin des „Ziel“-Ions eingebaut wird (Bild 6.13(a)). Es ist also keine Energie zur Überwindung der starken Hundschen Kopplung notwendig. Umgekehrt muss bei nicht paralleler Stellung der Nachbarspins (Bild 6.13(b)) beim Transfer des Elektrons gegen die Hundsche Kopplung Arbeit geleistet werden. Der Ladungstransfer und damit die Leitfähigkeit sind eingeschränkt. Der elektrische Transport hängt also über den Doppelaustausch eng mit der magnetischen Struktur zusammen.

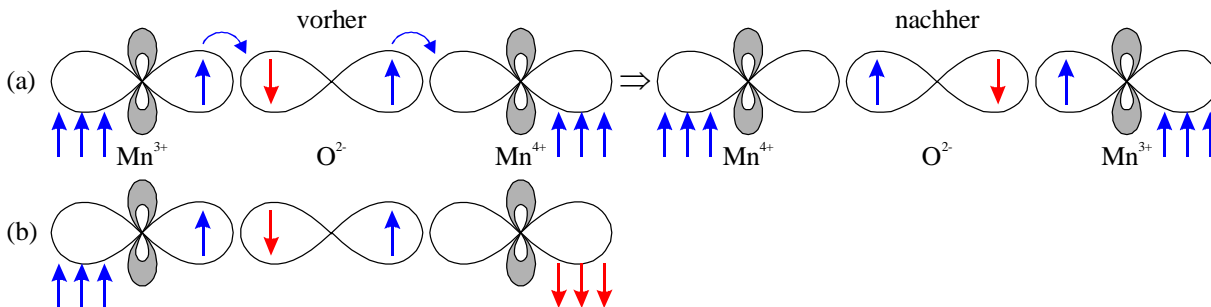


Bild 6.13: Doppelaustausch zwischen Mn^{3+} und einem Mn^{4+} über ein Sauerstoffion. Die Dreier-Pfeilgruppe symbolisiert den lokalisierten Rumpfspin. Bei paralleler Ausrichtung (a) kann der itinerante Spin real von Mn^{3+} zu Mn^{4+} hüpfen und einen elektrischen Strom transportieren.

Das Doppelaustauschmodell ist das erste Modell, mit dem der sog. **kolossale Magnetwiderstand** der dotierten Manganate, also die starke Abnahme des elektrischen Widerstands in einem Magnetfeld nahe der Curie-Temperatur T_C , beschrieben worden ist: Ein äußeres Magnetfeld richtet die Spins parallel aus und ermöglicht so eine erhöhte Leitfähigkeit. Die Ausrichtung der Spins ist bei T_C besonders einfach, weshalb hier der größte magnetoresistive Effekt gemessen wird. Es ist ferner sofort einsichtig, dass der Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand mit einer starken Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, dass für $t > U$ ein metallischer Zustand nicht nur in dotierten, gemischt-valenten Systemen sondern auch in undotierten Verbindungen erhalten wird, da aufgrund der hohen kinetischen Energie t die Coulomb-Abstoßung die Mobilität der Ladungsträger nicht unterbinden kann. Auch in diesem Fall wird wegen der Hundschen Kopplung gewöhnlich ein ferromagnetischer Grundzustand erhalten.

Wir wollen nun das Doppelaustauschmodell etwas genauer betrachten. Hierzu gehen wir von einer Situation aus, bei der wir einige Elektronen aus einem ganz gefüllten e_g -Niveau entfernen (Loch-Dotierung), oder bei der wir einige Elektronen in ein ganz leeres e_g -Niveau bringen (Elektronen-Dotierung). Ein dotiertes Loch/Elektron kann nun vom Platz i zum Nachbarplatz j hüpfen. Hierbei ist allerdings wegen der starken Hundschen Kopplung entscheidend, wie die Orientierung θ_{ij} des Spins am Platz i relativ zum lokalen Rumpfspin der t_{2g} -Elektronen am Platz j ist. Das Hüpfmatrixelement t geht dadurch in ein effektives Hüpfmatrixelement

$$t_{ij}^{\text{eff}} = t \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \tag{6.24}$$

über. Die effektive Hüpfamplitude ist maximal für parallele Spinorientierung und verschwindet für antiparallele Ausrichtung. Berücksichtigen wir noch die Hundsche Kopplung, so erhalten wir für den Doppelaustausch-Hamilton-Operator für das reale Hüpfen eines Ladungsträgers vom Platz i zum Nachbarplatz j

$$\hat{H}_{ij}^{\text{DE}} = -t \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \hat{c}_j^+ \hat{c}_i + J_{\text{H}} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (6.25)$$

wobei \hat{c}_j^+ bzw. \hat{c}_i jeweils ein Elektron/Loch am Platz j bzw. i erzeugen bzw. vernichten.

Setzen wir die einfache Banddispersion (6.17) voraus und nehmen ferner an, dass die wenigen Ladungsträger sich nahe am Bandminimum bei $-6t_{\text{eff}}$ aufhalten (sechs nächste Nachbarn), so erhalten wir in quasiklassischer Näherung die Energie pro Gitterplatz zu

$$E^{\text{DE}}(\theta) = -6tx \cos \frac{\theta}{2} + J_{\text{H}} \mathbf{S}^2 \cos \theta, \quad (6.26)$$

wobei $x \ll 1$ die Dotierung angibt, also wie viele Ladungsträger pro Gitterplatz vorhanden sind.

Minimieren wir diese Energie hinsichtlich θ , so erhalten wir

$$\cos \frac{\theta_{\text{min}}}{2} = \frac{3}{2} \frac{t}{J_{\text{H}} \mathbf{S}^2} x. \quad (6.27)$$

Wir sehen, dass mit steigender Dotierung die für $x=0$ vorhandene antiparallele Spinausrichtung zunehmend verkantet wird. Für

$$x > x_{\text{c}} \equiv \frac{2}{3} \frac{J_{\text{H}} \mathbf{S}^2}{t} \quad (6.28)$$

erhalten wir schließlich eine ferromagnetische Spinausrichtung.

*Kagan, Khomskii und Mostovoy*¹⁴ haben auf einen gefährlichen Aspekt der eben durchgeführten klassischen Beschreibung hingewiesen. Berechnen wir die minimale Gesamtenergie des räumlich homogen verkanteten Zustandes, so erhalten wir

$$E^{\text{DE}}(\theta_{\text{min}}) = -J_{\text{H}} \mathbf{S}^2 - \frac{9}{2} \frac{t^2}{J_{\text{H}} \mathbf{S}^2} x^2, \quad (6.29)$$

In diesem Zustand ist die Kompressibilität $\propto d^2E/dx^2 < 0$. Dies deutet darauf hin, dass der Zustand instabil gegenüber einer Phasenseparation ist. Es ist zu erwarten, dass sich z.B. ferromagnetische metallische „Cluster“ in einer antiferromagnetischen isolierenden Matrix bilden.¹⁵

¹⁴ M. Kagan, D. Khomskii und M. Mostovoy, “Double-exchange model: phase separation versus canted spins”, *Eur. Phys. J. B* **12**, 217 (1999)

¹⁵ S. von Molnár und J.M.D. Coey, “Heterogeneity in mixed-valence manganites”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **3**, 171 (1998); A. Moreo, S. Yunoki und E. Dagotto, “Phase separation scenario for manganese oxides and related materials“, *Science* **283**, 2034 (1999)

6.4.2 Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit von Magnetit

Doppel- und Superaustausch liegen auch in Magnetit (Fe_3O_4) vor. Es besitzt die sogenannte inverse Spinell-Struktur mit der kubischen Einheitszelle $\text{Fe(A)}_8^{3+} \text{Fe(B)}_8^{3+} \text{Fe(B)}_8^{2+} \text{O}_{32}^{2-}$. Hierbei liegen die Eisen-Ionen also in gleicher Anzahl als Fe(B)^{2+} in $3d^6$ - und Fe(B)^{3+} in $3d^5$ -Konfiguration und oktaedrischer Umgebung (B) vor (Bild 6.14, siehe auch Kapitel 1). Eine gleiche Anzahl von Fe(A)^{3+} liegt zusätzlich in tetraedrisch koordinierter Umgebung (A) vor. Die Fe(B)^{3+} - und Fe(B)^{2+} -Ionen auf den oktaedrischen Plätzen werden nun durch Doppelaustausch ferromagnetisch ausgerichtet. Die tetraedrisch koordinierten Fe(A)^{3+} -Ionen wechselwirken antiferromagnetisch mit den oktaedrisch koordinierten Fe(B)^{3+} -Ionen mittels Superaustausch. Deshalb löschen sich die magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen aus. Das magnetische Moment der Verbindung stammt daher *ausschließlich* von den verbleibenden Fe(B)^{2+} -Ionen mit $3d^6$ -Konfiguration ($S = 4/2$, $L = 2$). Damit erwartet man ein magnetisches Moment von $4\mu_B$ pro Formeleinheit Fe_3O_4 , was in der Tat gemessen wird.

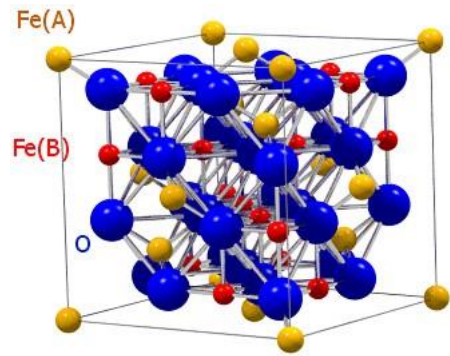


Bild 6.14: Kubische Einheitszelle von Magnetit (Fe_3O_4)

Mit dem Doppelaustausch auf dem Fe(B)-Untergitter ist elektrischer Transport über das itinerante, „überzählige“ $3d$ -Elektron verbunden. Dieses richtet einerseits die magnetischen Momente der Fe(B)-Atome parallel aus und kann sich andererseits umso besser im Kristall bewegen, je mehr diese magnetischen Momente ausgerichtet sind. Sorgen wir von außen für eine bessere Ausrichtung, etwa durch Anlegen eines magnetischen Feldes, so erwarten wir eine höhere elektrische Leitfähigkeit (Bild 6.15). So eine Abhängigkeit des Widerstands R vom magnetischen Feld \mathbf{H} heißt magnetoresistiver Effekt $MR = (R(H) - R(0))/R(H)$. Solche Effekte spielen eine sehr große Rolle auf dem weiten Gebiet der Magneto- oder Spinelektronik und sind Thema einer weiteren Spezialvorlesung.

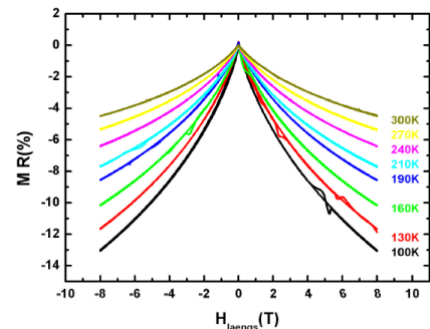


Bild 6.15: Magnetotransport in Fe_3O_4

6.4.3 Vertiefungsthema: Orbitale Polaronen

Wir wollen jetzt diskutieren, welche Auswirkungen der Einbau eines Lochs in eine orbitale Struktur hat, wie sie in Bild 6.12 gezeigt ist.¹⁶ Wir denken uns z.B. ein Loch in der unteren Ebene vorne rechts. Die Bindung zum linken Platz ändert sich nach den obigen Ausführungen von einem ferromagnetischen Superaustausch zu einem ferromagnetischen Doppelaustausch, bei dem das Elektron in ein unbesetztes $d_{x^2-y^2}$ -Orbital hüpfen kann. Bei der antiferromagnetischen Bindung zum oberen Nachbarn ändert sich nichts, bis auf das fehlende Elektron beim Mn^{4+} -Ion, das bisher für eine Coulomb-Abstoßung gesorgt hat. Da jedoch weiterhin zwei leere Orbitale aufeinander zeigen, bleibt die Wechselwirkung antiferromagnetisch. Bis hierher tendiert also der Rumpfspin des Mn^{4+} -Ions weiterhin zu einer ferromagnetischen Stellung innerhalb der Ebene. Lediglich bei der Bindung zum hinteren Nachbarn gibt es eine Änderung. Zuerst hat ein halbgefülltes d_z -Orbital auf ein leeres $d_{x^2-y^2}$ -Orbital gezeigt und so eine ferromagnetische Korrelation bewirkt. Nach Entfernen des Elektrons aus dem d_z -Orbital zeigen zwei leere Orbitale aufeinander. Die Situation ist damit ähnlich wie bei der Bindung in vertikaler Richtung. Jedoch würde bei dieser Bindung durch Kippen des Mn^{3+} -Rumpfspins Energie gewon-

¹⁶Es reicht dabei aus, nur einen solchen Würfel zu betrachten. Die fehlenden Bindungen ergeben sich durch entsprechende periodische Fortsetzung des Gitters.

nen. Es lässt sich also nicht mehr, wie im Fall des undotierten LaMnO_3 , eindeutig sagen, wie die Spinstellung des Mn^{3+} -Rumpfspins ist. Als Näherung können wir annehmen, dass die beiden Wechselwirkungen, bei denen jeweils zwei leere Orbitale aufeinander zeigen, von ähnlicher Stärke sind und sich etwa kompensieren. Es kann sich also unter Annahme der Gültigkeit der letzten Näherung bei geringfügiger Lochdotierung eine im Vergleich zu LaMnO_3 unveränderte Spinstruktur ergeben.

Ist der Energiegewinn beim Doppelaustausch größer als beim antiferromagnetischen Superaustausch, so können zu den Orbitalen in der unmittelbaren Umgebung eines Lochs solche Zustände verstärkt beigemischt werden, deren besetztes Orbital zum Loch zeigt.¹⁷ Als Grenzfall kann ein „orbitales Polaron“ entstehen, wie es Bild 6.16 für den Fall eines Lochs mit sechs umgebenden, besetzten e_g -Orbitalen zeigt. In dieser Konfiguration kann das Loch des Mn^{4+} -Ions zu jedem Nachbarplatz hüpfen, so dass es zu einem hohen Gewinn an Doppelaustauschenergie kommen und das Loch delokalisieren kann.

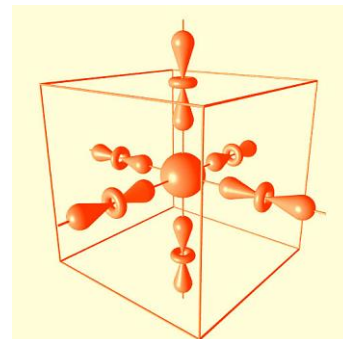


Bild 6.16: Schematische Darstellung eines orbitalen Polarons, aus: [17]

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass in den bisherigen Erläuterungen massive Vereinfachungen vorgenommen worden sind. Gitterverzerrungen durch Bindungslängenfehlpassung oder durch den Jahn-Teller-Effekt sind weitgehend vernachlässigt worden. In einem realen Gitter betragen die Bindungswinkel also nicht, wie in den Abschnitten zum magnetischen Austausch angenommen, immer 180° . Kleinere Bindungswinkel bedeuten geringeren Überlapp der Orbitale und damit schwächeren magnetischen Austausch. Ein vierwertiges Mangan-Ion zieht darüber hinaus durch Coulomb-Wechselwirkung die benachbarten Sauerstoff-Ionen stärker an als dreiwertige Mangan-Ionen. Ein wesentlicher Punkt bei der Beschreibung des Doppelaustauschs ist die energetische Gleichheit der d-Orbitale gewesen: Zum Elektronentransfer via Doppelaustausch musste keine Anregungsenergie aufgebracht werden, da Start- und Zielzustand entartet waren. Mit der Einführung von Jahn-Teller-Verzerrungen ist das nicht mehr immer gültig (vgl. Kapitel 4). Auch sind die diamagnetischen Sauerstoff-Ionen nur als „Zwischenstation“ für den Transfer der Elektronen der Mangan-Ionen angesehen worden, was im Allgemeinen nicht gerechtfertigt ist. Darüber hinaus ist praktisch nur die Bindung der Orbitale mit dem größten Überlapp betrachtet worden, während auf andere überlappende Orbitale nicht weiter eingegangen worden ist. Als weitere Näherung sind im Wesentlichen Atomorbitale verwendet worden. Eine korrekte Analyse verlangt nach hybridisierten Orbitalen, die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators dieses komplexen Systems sind. Bei der Berechnung des effektiven Transferintegrals t ist auch das relative Vorzeichen dieser Orbitale zueinander zu berücksichtigen, da letzteres zu Interferenzeffekten führen kann. Bei bestimmten Symmetrien ist die effektive Hüpfamplitude sogar gleich Null. Daran anschließend ist zu überlegen, ob scheinbar kleine Verzerrungen in einem solchen Kristall diese Symmetrien eventuell aufheben und so den elektrischen Transport wesentlich beeinflussen können.

¹⁷R. Kilian und G. Khaliullin, “Orbital polarons in the metal-insulator transition of manganites”, *Phys. Rev. B* **60**, 13458 (1999)

In Bild 6.16 wurde bereits ein Beispiel für ein Polaron gezeigt, nämlich ein orbitales Polaron. Dieses Polaron kann als Ladungsträger, der von einer orbitalen Verzerrungswolke umgeben ist, verstanden werden. In Bild 6.17 sind drei weitere Beispiele für Polaronen gezeigt: dielektrische Polaronen, Jahn-Teller-Polaronen und Spin-Polaronen. Diese Polaronen können als Ladungsträger, die von einer Gitterverzerrung, einer Jahn-Teller-Verzerrung oder einer Spin-

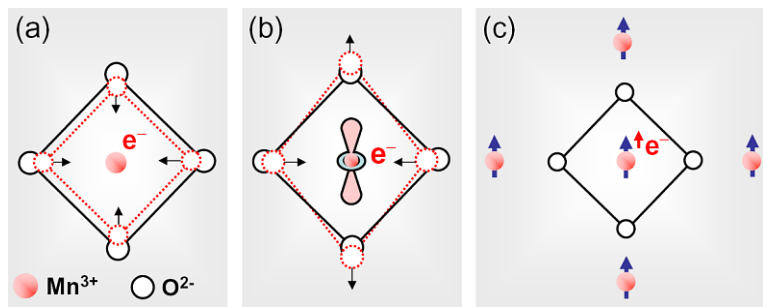


Bild 6.17: Schematische Darstellung von (a) dielektrischen, (b) Jahn-Teller und (c) Spin-Polaronen.

Polarisation umgeben sind, betrachtet werden. In den Manganaten treten mehrere Polaronen gemeinsam auf. Zum Beispiel ist ein Loch auf einem Mn^{4+} -Platz von einer gleichförmigen strukturellen Verzerrung umgeben, da der Ionenradius von Mn^{4+} kleiner ist als der von Mn^{3+} (dielektrisches Polaron). Ferner richten sich zur Optimierung des Doppelaustausches die benachbarten $3d_{z^2}$ -Orbitale auf das Mn^{4+} -Ion aus (orbitales Polaron). Schließlich resultiert der Doppelaustausch in einer parallelen Spinausrichtung der Spins am Mn^{4+} -Platz und den benachbarten Mn^{3+} -Plätzen. Dadurch entsteht ein magnetisches oder Spin-Polaron. Schließlich ist mit der Ausrichtung der $3d_{z^2}$ -Orbitale auf den Mn^{3+} -Plätzen aufgrund des Jahn-Teller-Effekts ein Jahn-Teller-Verzerrung verbunden (Jahn-Teller-Polaron).

Die verschiedenen Polaronen sind für die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Manganate sehr wichtig. Die Bedeutung polaronischer Effekte zeigt sich vor allem in dem großen Isotopen-Effekt der Manganate. Durch Substitution von ^{16}O durch ^{18}O verschiebt sich die Curie-Temperatur von $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ um 21 K.¹⁸

¹⁸G. Zhao *et al.*, "Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$ ", *Nature* **381**, 676 (1996)

6.4.4 Vertiefungsthema: Grenzen des Doppelaustauschmodells

Nach dem Doppelaustauschmodell bedingen sich ferromagnetische Spinorientierung und gute elektrische Leitfähigkeit. Ein Blick auf die Phasendiagramme in Bild 6.18 zeigt jedoch, dass sich in Manganaten eine Vielzahl verschiedener magnetischer Zustände mit höchst unterschiedlichem Verhalten im elektrischen Transport entfalten. Es gibt ferromagnetische, isolierende Bereiche und antiferromagnetische, metallische Regionen. Der paramagnetische Zustand kann, abhängig von der Stöchiometrie, sowohl isolierenden als auch metallischen Charakter haben. Mehr noch: Die Phasendiagramme hängen extrem stark von der Dotierungsart ab. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich scheinbar auch nicht monoton mit den Gitterverspannungen. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (mit dem relativ kleinen Ca-Ion als Dotierung) beispielsweise hat oberhalb der Curie-Temperatur eine halbleitende Widerstandscharakteristik, $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (mit dem etwas größeren Sr-Ion) jedoch eine metallische, und $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ (noch größeres divalentes Ion) wiederum eine halbleitende. Manganate der Zusammensetzung $\text{A}_{0,7}\text{A}'_{0,3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Nd, La, Y}$; $\text{A}' = \text{Ba, Sr}$) mit metallischer Widerstandscharakteristik haben darüber hinaus zu null Kelvin extrapolierte Restwiderstände, deren Werte sich über elf Größenordnungen erstrecken. In $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_{3+y}$ ändert sich die Curie-Temperatur beim Ersetzen des Sauerstoffisotops ^{16}O durch ^{18}O um über 21 K (siehe Abschnitt 6.4.3). Ein einfaches Doppelaustauschmodell allein kann diese experimentellen Ergebnisse nicht schlüssig erklären.

Millis *et al.* haben festgestellt, dass die bis dahin übliche Modellierung des Doppelaustauschs die experimentellen Beobachtungen in einigen Punkten unzutreffend beschreibt: ein im Vergleich zum Experiment um Größenordnungen falscher Absolutwert des Widerstands, eine zu schwache Dotierungsabhängigkeit und ein unkorrektes Verhalten des Widerstands unterhalb von T_C bzw. in einem Magnetfeld.²⁰ Daraufhin sind Versuche unternommen worden, diese Diskrepanzen durch Berücksichtigung einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung, insbesondere mittels des Jahn-Teller-Effektes, zu beseitigen.²¹ Möglicherweise sind die Differenzen zwischen der bisherigen Modellierung des Doppelaustauschs und dem Experiment zumindest teilweise auf ungeeignete Näherungen des Hamilton-Operators zurückzuführen. Die Einbeziehung einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann auch die sehr starke Änderung der Metall-Isolator Übergangstemperatur in dünnen Filmen aufgrund

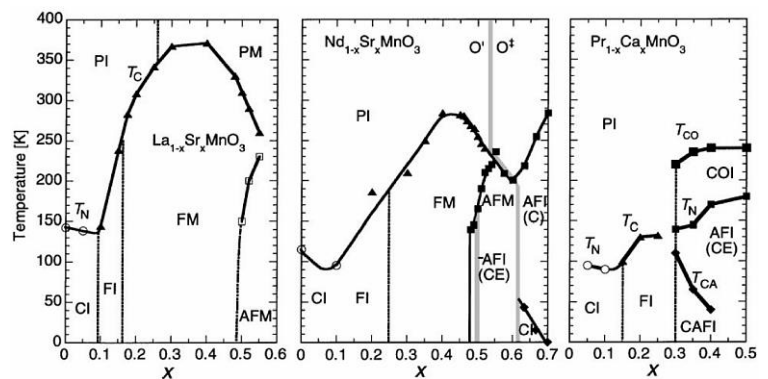


Bild 6.18: Magnetische und elektronische Phasendiagramme von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (links), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Mitte) und $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (rechts). Bei hohen Temperaturen sind die Manganate paramagnetisch (P), bei tiefen Temperaturen ordnen sie ferromagnetisch (F), antiferromagnetisch (AF) oder in einer Struktur mit verkippten Spins (C). Die Art der antiferromagnetischen Ordnung steht in Klammern. Es gibt Bereiche mit isolierender (I) oder metallischer (M) Widerstandscharakteristik. (FM steht für ferromagnetisches Metall, FI für ferromagnetischer Isolator). Bei $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ zeigt sich in einem schmalen Bereich um $x=0,5$ und bei $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in der Region $0,3 \leq x \leq 0,5$ Ladungsordnung (CO).¹⁹

¹⁹ Y. Tokura und Y. Tomioka, "Colossal magnetoresistive manganites", *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999)

²⁰ A.J. Millis, P.B. Littlewood und B.I. Shraiman, "Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995)

²¹ A.J. Millis, "Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. B* **53**, 8434 (1996); Jun Zhang, A.R. Bishop und H. Röder, "Double degeneracy and Jahn-Teller effects in colossal-magnetoresistance perovskites", *Phys. Rev. B* **53**, R8840 (1996); A.J. Millis, B.I. Shraiman und R. Mueller, "Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996)

biaxialer Verspannungen durch Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat erklären.²² Eine biaxiale Verspannung führt zu einer tetragonalen Verzerrung der quasi-kubischen Einheitszelle, was im Prinzip einer Jahn-Teller-artigen Verzerrung entspricht.

In undotiertem LaMnO_3 liegen nur Mn^{3+} -Ionen, also nur Jahn-Teller-Ionen vor. Die Jahn-Teller-artigen Verzerrungen ordnen makroskopisch (kooperativer Jahn-Teller-Effekt, siehe Kapitel 4) und führen zu der in Bild 6.12 gezeigten Ordnung. Dotieren wir LaMnO_3 mit zweiwertigen Erdalkaliatomen, so erhalten wir ein gemischt-valentes System $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, wobei die Mn^{4+} -Ionen keine Jahn-Teller-Ionen sind. Dadurch wird die langreichweitige Ordnung der Jahn-Teller-Verzerrungen stark unterdrückt. Es liegen nur noch lokale Verzerrungen vor, die nicht langreichweitig geordnet sind. Da die e_g Elektronen in dem gemischt-valenten System itinerant sind, führen sie bei ihrer Bewegung eine Jahn-Teller Verzerrung mit. Wir erhalten Jahn-Teller-Polaronen (siehe Bild 6.17), die zu starken polaronischen Effekten beim Ladungstransport führen. In vielen Fällen kann der Ladungstransport in dotierten Manganaten in der paramagnetischen Phase durch das Hüpfen von kleinen Polaronen beschrieben werden. Je stärker die lokalen Jahn-Teller Verzerrungen sind, desto stärker wird die Aufspaltung der $3d_{x^2-y^2}$ - und $3d_{z^2}$ -Orbitale. Dies führt tendenziell zu einer verstärkten Lokalisierung der Ladungsträger (Verstärkung der polaronischen Effekte) und damit zu einer Erniedrigung der Metall-Isolator-Übergangstemperatur. Vor diesem Hintergrund kann auch die starke Erniedrigung dieser Temperatur in biaxial verspannten Manganatschichten verstanden werden, da die biaxiale Verspannung zu einer Verstärkung der polaronischen Effekte führt. Es sei hier auch angemerkt, dass aufgrund der starken Kopplung von elektronischen, strukturellen, magnetischen und orbitalen Freiheitsgraden in den Manganaten die in Bild 6.17 gezeigten Polaronen nicht getrennt auftreten, sondern dass Polaronen in den Manganaten häufig einen gemischten Charakter haben.

In den letzten Jahren sind besonders zwei Aspekte zur Beschreibung der Manganate (und anderer Übergangsmetalloxide) weiter in den Vordergrund gerückt: *Phasenseparation* und *orbitale Freiheitsgrade* bzw. *orbitale Ordnung*. Unter Phasenseparation ist eine inhomogene Verteilung von Bereichen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften in der Probe zu verstehen, z.B. ferromagnetische, metallische Bereiche in einer antiferromagnetisch geordneten, isolierenden Matrix. Die Größe der verschiedenen Regionen kann im Allgemeinen von mikroskopisch kleinen Bereichen („Nebel“) bis zu makroskopischen Ausscheidungen („Öl-Wasser-Entmischung“) reichen. Unterscheiden sich die Phasen durch ihre Ladungsträgerkonzentration, so ist eine makroskopische Phasensegregation aufgrund der starken repulsiven Coulombkräfte unwahrscheinlich. Wegen der Instabilität von Manganaten gegenüber elektronischer Phasenseparation²³ modellieren einige Autoren den elektrischen Transport in dieser Substanzklasse mit einem perkolativen Prozess.

Die Resultate aus Experimenten, welche die Existenz einer Phasenseparation in Proben mit niedriger Dotierung mit divalenten Ionen (etwa 30 % und kleiner) belegen sollen, sind nicht unumstritten und zum Teil widersprüchlich. Orbitale Freiheitsgrade sind sowohl für den magnetischen Austausch als auch für den elektrischen Transport von großer Bedeutung. Daher ist es wichtig zu wissen, ob eine orbitale Ordnung stattfindet und eventuell mit einer Ladungsordnung einhergeht. Die unterschiedlichen Orbitalanordnungen scheinen ähnliche Energien zu haben, da die aus Rechnungen folgenden

²²Yafeng Lu *et al.*, “Magnetoresistance of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices”, *Phys. Rev. B* **62**, 15806 (2000); J. Klein *et al.*, “Transport anisotropy in biaxially strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films”, *Phys. Rev. B* **66**, 052414 (2002)

²³S. Yunoki *et al.*, “Phase Separation in Electronic Models for Manganites”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998); E.L. Nagaev, “Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors”, *Phys.-Usp.* **39**, 781 (1996); E.L. Nagaev, “Phase Separation in Degenerate Magnetic Semiconductors and High-Temperature Superconductors”, *phys. stat. sol. (b)* **186**, 9 (1994); E.L. Nagaev, “Magnetic and magnetoimpurity charge-carrier scattering at the double exchange”, *Phys. Rev. B* **58**, 816 (1998)

Grundzustände empfindlich von Details der Modellierung abhängen. Die Relevanz von Orbitalordnung und Phasenseparation für die Physik der Manganate wird bis heute kontrovers diskutiert. Eine allgemein anerkannte Theorie der Manganate gibt es bislang noch nicht.

6.5 Weitere indirekte Austauschwechselwirkungen

Neben Super- und Doppelaustausch gibt es noch eine große Reihe weiterer indirekter Austauschwechselwirkungen. Einige von ihnen wollen wir hier kurz auflisten.

6.5.1 Anisotroper Austausch

Die Spin-Bahn-Kopplung kann die Rolle des Sauerstoffs im Superaustausch übernehmen und eine weitere Form der Austauschwechselwirkung vermitteln. Der angeregte Zustand wird hier durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in einem der beteiligten magnetischen Ionen realisiert. Nun können der angeregte Zustand des einen Ions und der Grundzustand des anderen Ions austauschwechselwirken. Es resultiert eine *anisotrope Spin-Spin-Wechselwirkung*, die phänomenologisch von Dzyaloshinsky²⁴ und quantenmechanisch von Moriya²⁵ beschrieben wurde.

Der Hamilton-Operator für diese **Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung** besitzt die Form

$$\hat{H}^{\text{DM}} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2. \quad (6.30)$$

Der Dzyaloshinsky-Moriya-Vektor \mathbf{D} verschwindet, wenn das Kristallfeld Inversionssymmetrie in Bezug auf das Zentrum zwischen beiden magnetischen Ionen aufweist. Ist dies nicht der Fall, so kann \mathbf{D} je nach Symmetrie senkrecht oder parallel zur Verbindungslinie der beiden Ionen stehen. Die Wechselwirkung versucht, die beiden Spins rechtwinklig zueinander anzuordnen. Dabei liegen beide Spins in einer Ebene senkrecht zu \mathbf{D} . Der Effekt der Wechselwirkung, die meistens in Antiferromagneten auftritt, ist es, die Spins zu **verkanten**, d.h. leicht aus der antiferromagnetischen Ordnung zu verdrehen. Dadurch entsteht ein schwaches ferromagnetisches Moment, welches senkrecht auf der Spinachse des Antiferromagneten steht. Der Effekt tritt auf in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit), MnCO_3 und CoCO_3 .

6.5.2 Die RKKY-Wechselwirkung

Auch wenn wir Metalle in diesem Kapitel nicht besprechen wollen, so muss man als weitere Austauschwechselwirkung die sogenannte RKKY-Wechselwirkung erwähnen. Hier wird der Austausch über die Ladungsträger gewährleistet. Die magnetischen Momente sind lokalisierte magnetische Störstellen, die antiferromagnetisch mit den Leitungselektronen koppeln. Dies führt zu einer räumlich veränderlichen Polarisation, die das nächste Störstellenion im Abstand r spürt. Da der Austausch über die Ladungsträger vermittelt wird, ist er indirekt. Man nennt ihn **RKKY-Wechselwirkung** (RKKY = *Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida*) oder „itineranten Austausch“.

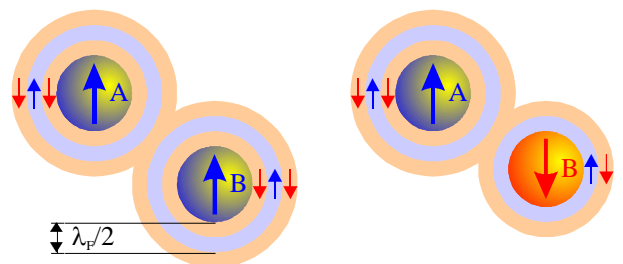


Bild 6.19: RKKY-Wechselwirkung. Je nach Abstand der magnetischen Störstellen A und B ergibt sich ferromagnetische (links) oder antiferromagnetische Ordnung (rechts).

²⁴ I. Dzyaloshinsky, "A thermodynamic theory of 'weak' ferromagnetism of antiferromagnets", *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 142 (1958)

²⁵ T. Moriya, "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism", *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960)

Die Wechselwirkung ist gegeben als

$$J_{\text{RKKY}} = \alpha \frac{\cos(2k_{\text{F}}r)}{r^3}. \quad (6.31)$$

Je nach Abstand r verändert sich also das Vorzeichen der Wechselwirkung und ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Kopplung entsteht (Bild 6.19). Dadurch entsteht eine oszillierende Wechselwirkung, die Oszillationen nennt man *Friedel-Oszillationen*. Die Größenordnung der Wellenlänge ergibt sich zu $\pi/k_{\text{F}} = \lambda_{\text{F}}/2$, ist also gerade durch die Fermi-Wellenlänge gegeben.

6.5.3 Kinetischer Austausch

In mit magnetischen Ionen dotierten Halbleitern spielt der sogenannte **kinetische Austausch** eine wichtige Rolle. Diese Materialien sind von großem Interesse, weil man halbleitende mit ferromagnetischen Eigenschaften verbinden könnte. Insbesondere besteht so die Hoffnung, Bauelemente für die Spinelektronik auf Halbleiterbasis herstellen zu können. Wir wollen den kinetischen Austausch am Beispiel von Mn- bzw. Sc-dotiertem GaAs besprechen. Sowohl Mangan als auch Scandium werden mit der Valenz +2 in GaAs eingebaut.

Der kinetische Austausch ist ein virtueller Hüpfprozess von Elektronen und führt zu einer magnetischen Kopplung zwischen den lokalisierten Elektronen (mit Spin s) der Dotieratome und den Valenzband-Elektronen des Halbleiters. Der Hamiltonoperator für diesen Austausch lautet

$$\hat{H}^{\text{KE}} = -\frac{1}{3}n\beta\langle s \rangle J. \quad (6.32)$$

Dabei ist J der Gesamtdrehimpuls des freien Zustands, n die Dichte der magnetischen Ionen und β die Austauschkonstante. Abhängig von dieser Konstante führt der kinetische Austausch zu ferromagnetischer ($\beta > 0$) oder antiferromagnetischer Kopplung ($\beta < 0$). Das Vorzeichen von β lässt sich an Hand von Bild 6.20 bestimmen. Dabei ist die Hundische Kopplung aus Platzgründen vernachlässigt.²⁶

Im Fall von Mn^{2+} (a) sind alle d-Orbitale einfach besetzt, d.h. aufgrund des Pauli-Verbots haben freie Elektronen mit $s = -1/2$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den d-Orbitalen, während diese für $s = +1/2$ verschwindet. Das bedeutet, dass es für ein Elektron mit Spin \downarrow möglich ist, vom Valenzband des Halbleiters in ein d-Orbital des lokalisierten Mn^{2+} zu „hüpfen“ (Bild 6.20(a)). Es entsteht also eine antiferromagnetische Kopplung zwischen der d-Schale von Mn^{2+} und dem Valenzband von GaAs, somit ist $\beta < 0$.

Dagegen ist bei Sc^{2+} nur ein e_g -Orbital einfach besetzt, während die t_{2g} -Orbitale frei sind (Bild 6.20(b)). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektronen beider Spineinstellungen in der d-Schale ist endlich, was bedeutet, dass der kinetische Austausch sowohl für $s = +1/2$ als auch für $s = -1/2$ möglich ist. Aufgrund der Hundischen Kopplung ist der Übergang eines Elektrons mit $s = +1/2$ energetisch günstiger. Der kinetische Austausch führt hier zu Ferromagnetismus. Somit ist $\beta > 0$.

Alle hier beschriebenen Übergänge sind virtuell, da die Energie, die durch den Hüpfprozess gewonnen wird, klein gegenüber der aufzubringenden Coulomb-Energie ist. Zustände, die durch virtuelle Übergänge entstehen, gehen innerhalb der Energie-Zeit-Unschärfe in den Ausgangszustand zurück.

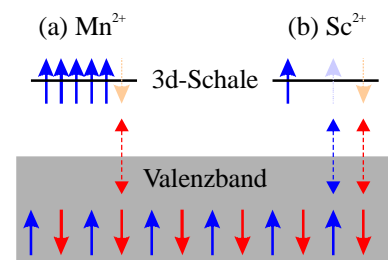


Bild 6.20: Kinetischer Austausch für Mn^{2+} (a) und Sc^{2+} (b) in GaAs

²⁶P. Kacman, "Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures", *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R25 (2001)