

## Kapitel 4

# Der Kolossale Magnetowiderstandseffekt

Der kolossale Magnetwiderstand (Colossal Magnetoresistance: CMR) in gemischtvalenten Manganoxiden wurde im Prinzip bereits in den 50er Jahren von **Jonker** und **van Santen**<sup>1</sup> in den Philips-Forschungslabors entdeckt. Allerdings war der Effekt in den damals untersuchten Proben in den zur Verfügung stehenden kleinen Magnetfeldern klein und wurde in seiner ganzen Tragweite damals noch nicht erkannt. Im Jahr 1954 wurde in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  eine Widerstandsabnahme um etwa 7% in einem Feld von 0.3 T gemessen.<sup>2</sup> In den 1960er Jahren untersuchten **Searle** und **Wang** die Magnetotransporteigenschaften von  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ -Einkristalle und fanden einen großen magnetoresistiven Effekt in der Nähe der Curie-Temperatur.<sup>3</sup> **Kubo** und **Ohata** erklärten diese Beobachtungen mit Hilfe des so genannten Doppelaustauschmodells.<sup>4</sup> Erst Ende der 1980er Jahre wurde durch die Arbeiten von **Kusters** et al.,<sup>5</sup> von **von Helmholt** et al.<sup>6</sup> oder **Chainami** et al.,<sup>7</sup> die einen sehr großen negativen Magnetowiderstandseffekt in epitaktischen Schichten bei Raumtemperatur fanden (siehe Abb. 2.11), eine starke Forschungsaktivität zum CMR-Effekt ausgelöst. Dies hing sicherlich mit dem nach der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter stark gewachsenen Interesse an Übergangsmetalloxiden und dem starken Anwendungsinteresse an magnetoresistiven Effekten zusammen. Da bei der Entdeckung dieses riesigen Magnetowiderstandseffekts der Begriff "riesig" bereits für den sehr großen negativen Magnetwiderstand in metallischen Übergittern aufgebraucht war, wurde für das Phänomen die Bezeichnung kolossaler Magnetwiderstand verwendet.<sup>8</sup>

Bis heute wurde eine Vielzahl von dotierten Manganoxiden der Zusammensetzung  $A_{1-x}^{3+}A_x'^{2+}\text{Mn}^{3+,4+}\text{O}_3^{2-}$  untersucht, wobei  $A$  ein dreiwertiges La-Ion, das auch durch eine dreiwertige Seltene Erde ersetzt werden kann, und  $A'$  ein zweiwertiges Erdalkali-Ion ist.<sup>9,10</sup> In den

<sup>1</sup>J. H. van Santen, G. H. Jonker, *Physica* **XVI**, 599 (1950).

<sup>2</sup>J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).

<sup>3</sup>C.W. Searle, S.T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2023 (1969).

<sup>4</sup>K. Kubo, N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).

<sup>5</sup>R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica* **B 155**, 362 (1989)

<sup>6</sup>R. von Helmholtz, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).

<sup>7</sup>A. Chainami, M. Mathew, D.D. Sarma, *Phys. Rev.* **B 47**, 15397 (1993).

<sup>8</sup>Es sei hier darauf hingewiesen, dass große Magnetowiderstandseffekte auch vor Entdeckung des GMR- oder des CMR-Effektes bekannt waren. Schon 1967 berichteten z.B. von Molnar und Methfessel über einen "giant negative magnetoresistance" in  $\text{EuGdSe}$ ; siehe S. von Molnar, S. Methfessel, *J. Appl. Phys.* **38**, 959 (1967). Ein großer MR-Effekt wurde auch für  $\text{EuO}$  gefunden; siehe Y. Shapira, S. Foner, R.L. Aggarwal, T.B. Read, *Phys. Rev.* **B 8**, 2316 (1973).

<sup>9</sup>J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).

<sup>10</sup>For a comprehensive review, see for example, Y. Tokura (Ed.), *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and

meisten dieser Verbindungen wird ein "kolossaler" Magnetowiderstandseffekt

$$CMR \equiv -\frac{R(H) - R(0)}{R(H)} = -\frac{\Delta R}{R}, \quad (4.0.2)$$

beobachtet, der bei tiefen Temperaturen und Feldern von einigen Tesla Werte von mehr als 100.000% erreichen kann. Bei Raumtemperatur sind die erzielten Werte allerdings wesentlich geringer und erreichen nur wenige 100% bei Feldern oberhalb von einem Tesla. Die chemisch korrekte Nomenklatur dieser Oxide ergibt sich aus der Wertigkeit des Mangan-Ions. Bei den vorliegenden, gemischt-valenten Manganoxiden gestaltet sich dies mitunter schwierig. Bei vierwertigem Mangan spricht man von "Manganat", bei dreiwertigem von "Manganit". Die Gesamtheit der Mangan-Ionen von Wertigkeit eins bis sieben wird unter „Manganate“ gefasst. Daher sollen die gemischt-valenten Oxide ebenfalls "Manganate" genannt werden (im Gegensatz zum angelsächsischen Sprachgebrauch, wo die Bezeichnung "manganites" verwendet wird).

## 4.1 Experimentelle Beobachtungen

Abb. 4.1 zeigt eine der ersten Messungen zum kolossalen Magnetwiderstand in den dotierten Manganaten aus dem Jahr 1954. Damals wurden relativ kleine Widerstandsänderungen von nur etwa 7% in einem Feld von 0.3 T gemessen. Bis heute werden um Größenordnungen größere magnetoresistive Effekte gemessen. Abb. 4.2 zeigt den typischen Verlauf der Magnetisierung, des spezifischen Widerstands und des magnetoresistiven Effekts als Funktion der Temperatur für das Manganat  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  für  $x \sim 0.3$ . Bei tiefen Temperaturen werden  $\Delta R/R(H)$  Werte von mehr als 100.000% bei Feldern von einigen Tesla erreicht. Diese riesigen Werte für den Magnetwiderstand haben anfangs große Hoffnungen bezüglich der Anwendung dieser Materialien in magnetoresistiven Bauelementen geweckt, die sich allerdings bis heute nicht erfüllt haben.

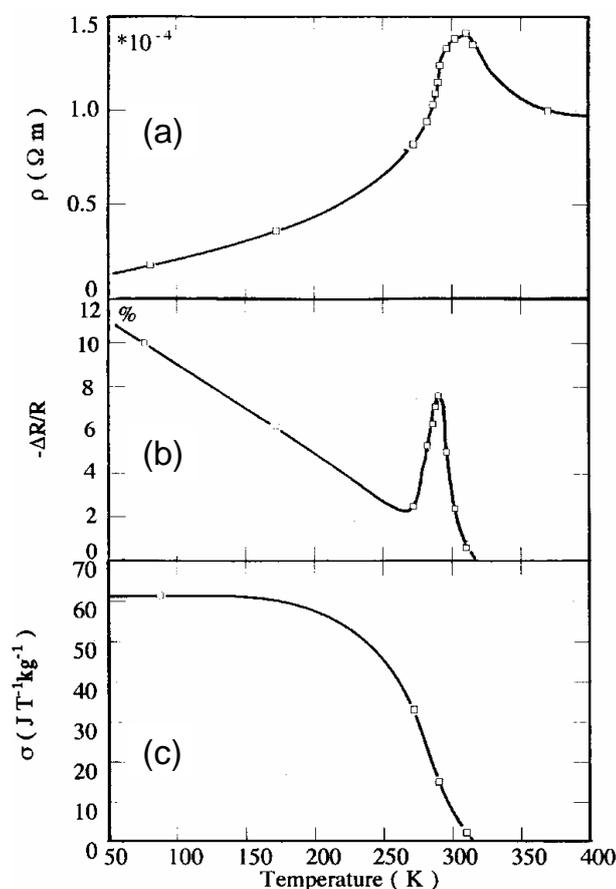


Abbildung 4.1: (a) Spezifischer elektrischer Widerstand, (b) Magnetwiderstand in 0.3 T und (c) Magnetisierung von  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (aus J. Volgers, Physica 20, 49 (1954)).

Der technischen Umsetzung des CMR-Effekts in den dotierten, perowskitischen Manganaten des Typs  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$  ( $A$ : Selten-Erd-Ion,  $A'$ : Erdalkali- oder Blei-Ion) stehen heute immer noch grundlegende physikalische Probleme entgegen. So tritt der CMR-Effekt nur in einem begrenzten Temperaturintervall nahe der Curie-Temperatur auf. Dadurch ist der Effekt stark temperaturabhängig. Außerdem sind große Magnetfelder notwendig, um hohe Widerstandsänderungen zu erreichen, d.h. die erreichbare Empfindlichkeit  $S = A/H$  (mit  $A = \Delta\rho/\rho(H)$  und  $H =$  angelegtes Magnetfeld) ist klein (vergleiche Tabelle 1). Bei Raumtemperatur werden heute zwar MR-Effekte von bis zu 100% erreicht, allerdings erst bei Feldern oberhalb von 1 T. Damit ist die für viele Anwendungen wichtige Kenngröße "Empfindlichkeit"

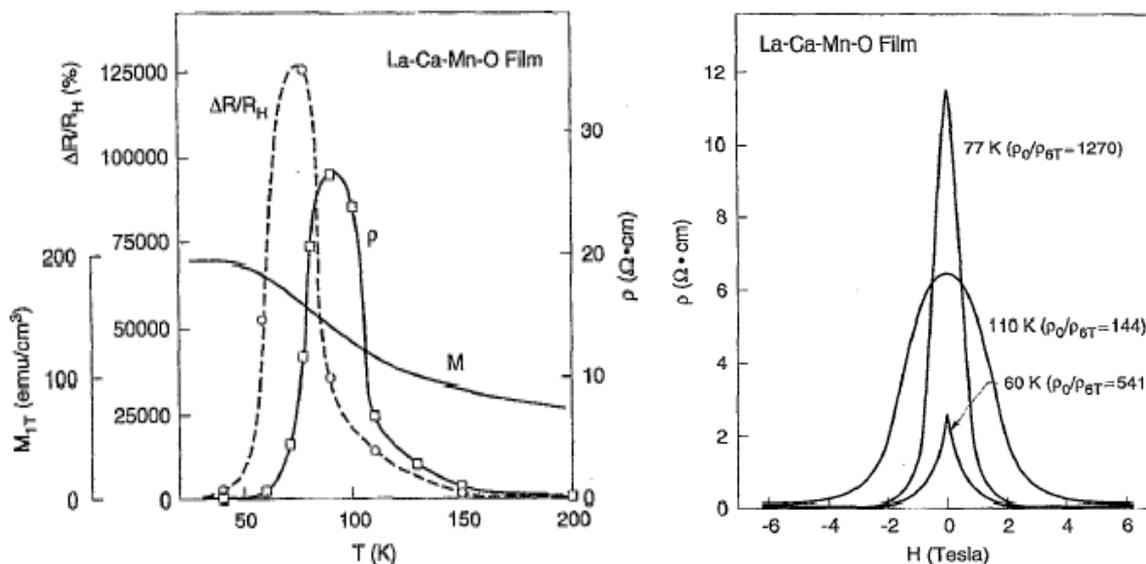


Abbildung 4.2: Magnetisierung, spezifischer Widerstand und CMR-Effekt  $\Delta R/R = (R(0) - R(6T))/R(6T)$  für einen  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Film. Es wird ein riesiger CMR-Effekt von mehr als 100.000% erreicht. Im rechten Bild ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstands bei verschiedenen Temperaturen gezeigt (aus M. McCormack et al., Appl. Phys. Lett. 64, 3045 (1994)).

trotzdem klein.

Es hat sich allerdings herausgestellt, dass die dotierten Manganate aufgrund einer weiteren physikalischen Eigenschaft, nämlich ihrer fast 100%-igen Spinpolarisation der Leitungselektronen, ein beträchtliches Potenzial für magnetoresistive Bauelemente besitzen. Darauf wird später bei der Diskussion des Tunnelmagnetwiderstands in Kapitel 7 noch näher eingegangen. Ein typisches Beispiel wurde bereits in Abb. 2.10 gezeigt. Aufgrund der fast 100%-igen Spinpolarisation eignen sich die Manganate auch für die Injektion von spinpolarisierten Elektronen in andere Materialien wie z.B. Supraleiter und Halbleiter (siehe hierzu Teil III).

Auch wenn sich die Manganate nicht für technische Anwendungen eignen sollten, so stellen sie doch ein hochinteressantes Modellsystem zum Studium stark korrelierter Elektronensysteme dar. Das intensive, oft anwendungsmotivierte Interesse an dieser Materialklasse hat zu großen Fortschritten beim grundlegenden Verständnis korrelierter Elektronensysteme geführt. Um ein Verständnis für den kolossalen Magnetwiderstand in den dotierten Manganaten zu entwickeln, werden wir im Folgenden die Kristallstruktur sowie die elektronische und die magnetische Struktur der dotierten Manganate diskutieren. Die dabei diskutierten Grundlagen treffen auch für eine Vielzahl von anderen Übergangsmetalloxiden zu. Für eine ausführlichere Diskussion der Physik der Übergangsmetalloxide sei auf Lehrbücher<sup>11,12</sup> und Übersichtsartikel<sup>13,14,15,16,17</sup> verwiesen.

<sup>11</sup>J.B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience Publishers, New York (1963).

<sup>12</sup>A. Abrahams, B. Blaney, *Electron paramagnetic resonance of transition metal ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).

<sup>13</sup>M. Imada, Y. Moritomo, Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 373, 407 (1998).

<sup>14</sup>P.W. Anderson, in "Solid State Physics", ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, und D. Turnbull, Academic Press, New York (1963).

<sup>15</sup>K.I. Kugel, D.I. Khomskii, Sov. Phys. Uspeki 25, 231 (1982).

<sup>16</sup>D. Khomski, G. Sawatzky, Solid State Comm. 102, 87 (1997).

<sup>17</sup>D. Khomski, in *Spin Electronics*, M. Ziese und M.J. Thornton eds., Springer Verlag, Berlin (2001).

## 4.2 Kristallstruktur

### 4.2.1 Toleranzfaktor

Die Manganate der Zusammensetzung  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$  kristallisieren in Modifikationen der Perowskitstruktur,<sup>18</sup> die in Abb. 4.3 dargestellt ist. Das wesentliche Merkmal dieser Struktur ist das von einem Sauerstoff-Oktaeder umgebene Mangan-Ion. In einer Perowskitstruktur setzen geometrische Gründe für die Bindungslängen zwischen Gitterplatz  $A$  ( $\text{La}^{3+}$  oder Erdalkaliion, z.B.  $\text{Sr}^{2+}$ ) und Sauerstoff,  $d_{A,O}$ , bzw. Gitterplatz  $B$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) und Sauerstoff,  $d_{B,O}$ , ein Verhältnis von  $\frac{d_{A,O}}{d_{B,O}} = \sqrt{2}$  voraus. Ge-

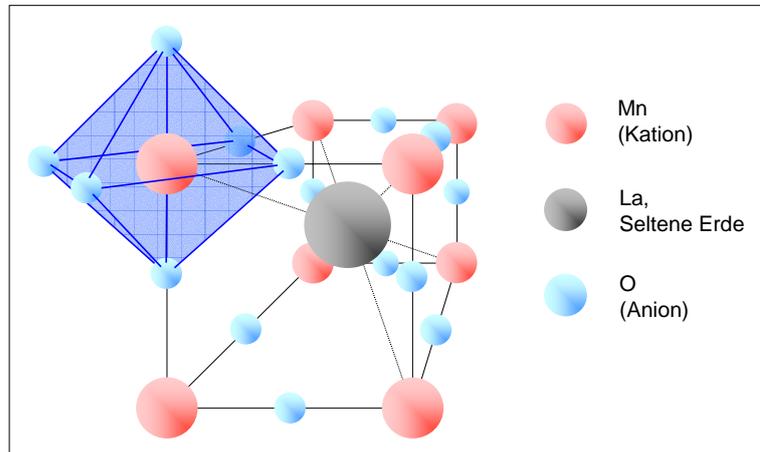


Abbildung 4.3: Struktur des kubischen Perowskits  $\text{ABO}_3$ . Die Mn-Ionen auf den B-Plätzen sind von einem Sauerstoffoktaeder umgeben.

ringfügige Abweichungen von diesem Wert führen zu einer verspannten Struktur. Ein Maß für solche Verspannungen ist der Toleranzfaktor

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A,O}}{d_{B,O}} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\langle r_B \rangle + r_O} \quad (4.2.2)$$

der näherungsweise aus dem mittleren Ionenradius  $\langle r_{A,B} \rangle$  der eingebauten Ionen auf den Gitterplätzen  $A$  und  $B$  und dem Radius  $r_O$  des Sauerstoff-Ions berechnet werden kann. Falls sich, wie bei  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , auf den Plätzen  $A$  und  $B$  unterschiedliche Ionen befinden, werden die Mittelwerte ihrer Radien eingesetzt (siehe Tabelle 4.1).

Selten-Erd-Ion		Zweiwertige Dopanden		Übergangsmetall-Ion	
$\text{Y}^{3+}$	1.19Å	$\text{Ca}^{2+}$	1.34Å	$\text{Mn}^{3+}$	0.645Å
$\text{La}^{3+}$	1.36Å	$\text{Sr}^{2+}$	1.44Å	$\text{Mn}^{4+}$	0.53Å
$\text{Pr}^{3+}$	1.29Å	$\text{Ba}^{2+}$	1.61Å	$\text{Fe}^{3+}$	0.645Å
$\text{Nd}^{3+}$	1.27Å	$\text{Pb}^{2+}$	1.49Å	$\text{Fe}^{4+}$	0.59Å
$\text{Sm}^{3+}$	1.24Å	$\text{Cd}^{2+}$	1.31Å	$\text{Ti}^{4+}$	0.605Å
$\text{Gd}^{3+}$	1.22Å	$\text{Sn}^{2+}$	1.30Å	$\text{Ni}^{3+}$	0.69Å

Tabelle 4.1: Ionenradien von Seltenen Erden, Erdalkalimetallen und Übergangsmetallen in perovskitischen Oxiden (nach R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallogr. A 32, 785 (1976)). Der Ionenradius des  $\text{O}^{2-}$ -Ions beträgt 1.40Å. Der mit zunehmender Ordnungszahl abnehmende Ionenradius der Seltenen Erden nennt man Lanthaniden-Kontraktion.

<sup>18</sup>Das Mineral  $\text{CaTiO}_3$  ist nach dem Mineralogen v. Perowski benannt, es kann z.B. in der Eifel gefunden werden.

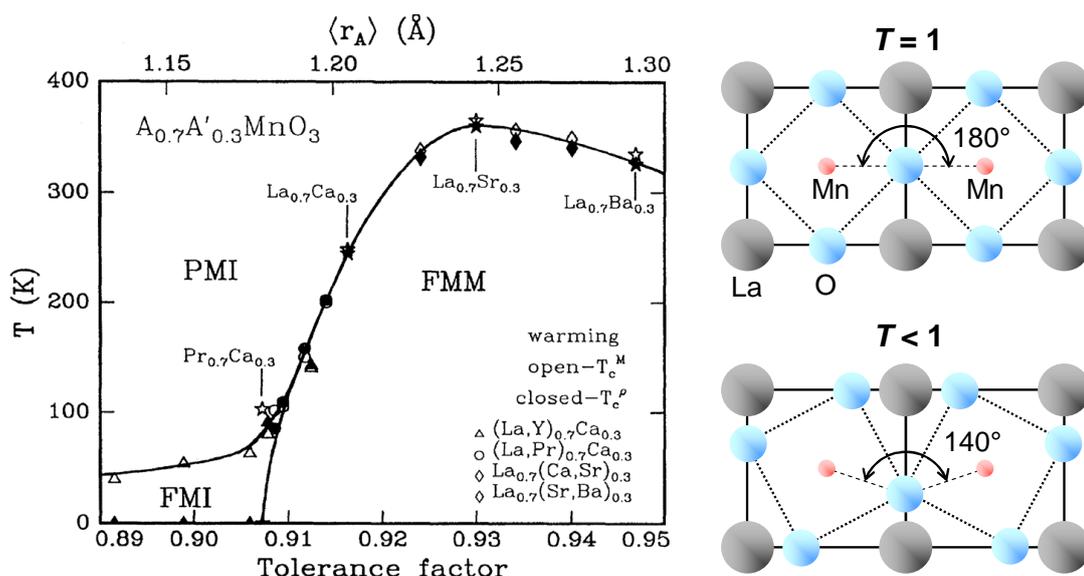


Abbildung 4.4: Phasendiagramm von  $A_{0.7}B_{0.3}MnO_3$ : Abhängig von der Temperatur und vom Toleranzfaktor ergeben sich paramagnetische, isolierende (PMI), ferromagnetische, isolierende (FMI) und ferromagnetische, metallische (FMM) Phasen. Die Symbole kennzeichnen die Phasenübergangstemperaturen als Funktion des Toleranzfaktors (aus H. Y. Hwang et al., Phys. Rev. Lett. 75, 914 (1995)). Rechts ist die Verkippung der Sauerstoffoktaeder bei einem Toleranzfaktor  $T < 1$  im Vergleich zur unverzerrten Struktur schematisch dargestellt. Der Lanthanid-Sauerstoff-Abstand ist in der unteren Skizze kleiner als bei einer idealen Perowskitstruktur. Je kleiner der Toleranzfaktor, umso kleiner ist auch der Mn-O-Mn-Bindungswinkel.

Bei einer idealen kubischen Perowskitstruktur nimmt  $T$  den Wert 1 an. Verspannte Strukturen mit einem Toleranzfaktor im Bereich  $0.75 < T < 1$  sind ebenfalls noch stabil. Darüber hinaus müssen die Ionen auf den A- und B-Plätzen in der sechs- bzw. zwölfwachen Koordination stabil sein. Dadurch werden die möglichen Kationenradien in Oxiden auf  $r_A > 0.90 \text{ \AA}$  und  $r_B > 0.51 \text{ \AA}$  beschränkt.<sup>19</sup> Die Verspannungen können durch eine gegenseitige Verkippung bzw. Verdrehung der  $MnO_6$ -Oktaeder reduziert werden. Mit abnehmendem Toleranzfaktor ändert sich die Gitterstruktur zunächst in eine rhomboedrische ( $0.96 < T < 1$ ) und dann in eine orthorhombische Struktur ( $T < 0.96$ ).<sup>20</sup>

Bei Manganaten der Zusammensetzung  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  kann man die Verzerrung des Gitters ohne Änderung der nominellen Ladungsträgerkonzentration  $x$  durch Substitution des A-Ions durch andere Selten-Erd-Ionen oder des A'-Ions durch andere Erdalkali-Ionen durchstimmen. Bei einer Änderung der Konzentration  $x$  ändert sich darüber hinaus auch der mittlere Mn-O-Abstand, da  $Mn^{4+}$ -Ionen kleiner sind als  $Mn^{3+}$ -Ionen.<sup>21</sup> Die Verspannungen können – wie im vorigen Absatz erwähnt – durch eine Verkippung der  $MnO_6$ -Oktaeder reduziert werden. Damit geht jedoch immer eine Änderung des Mangan-Sauerstoff-Mangan-Bindungswinkels einher, der die magnetischen und elektrischen Eigenschaften massiv beeinflussen kann. So korreliert der Übergang von ferromagnetischem, metallischem  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  zu ferromagnetischem, isolierendem  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (Abb. 4.4) mit einer Reduktion des Bindungswinkels von

<sup>19</sup>siehe z.B. J. B. Goodenough und J. M. Longo, in Landolt-Börnstein, Tabellen Vol. III/4a, 6. Aufl., Springer Verlag Berlin, 1970, S. 132.

<sup>20</sup>Y. Tokura und Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. 200, 1 (1999).

<sup>21</sup>A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl., de Gruyter Berlin, 1985, S. 126; Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen 1.4, Atom- und Molekularphysik, 4. Teil Kristalle, Springer Berlin, 1955, S. 524 ff.

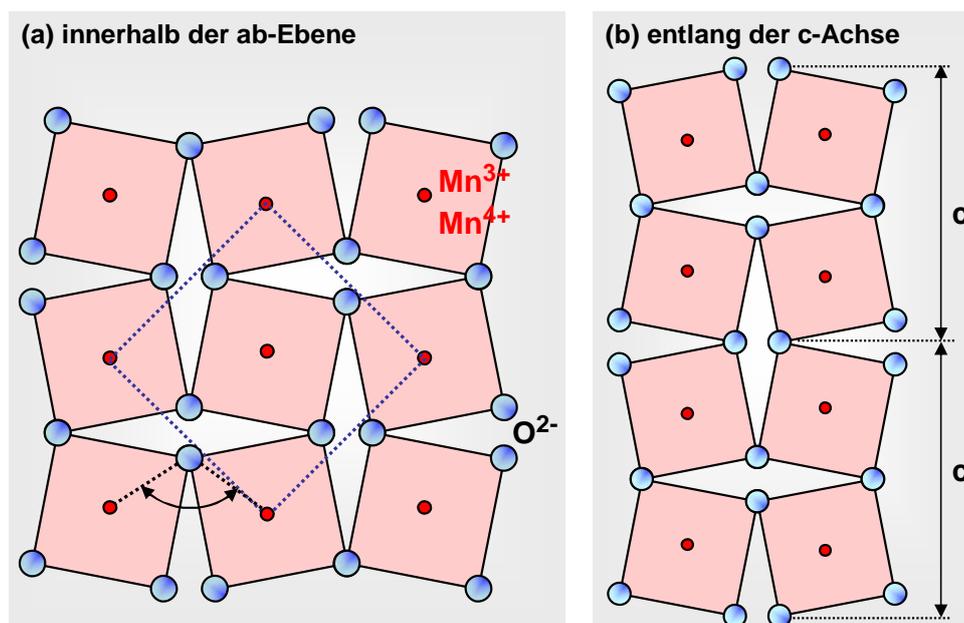


Abbildung 4.5: Änderung der Gitterkonstanten durch die Verdrehung und Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder bei einem von Eins abweichenden Toleranzfaktor.

166° auf 156°. <sup>22</sup>

In Abb. 4.4 sind die magnetischen Ordnungstemperaturen verschiedener Manganate als Funktion des Toleranzfaktors aufgetragen. Die Darstellung suggeriert, dass der Toleranzfaktor sowohl die Übergangstemperatur in eine magnetisch geordnete Phase als auch den elektronischen Grundzustand (metallisch oder halbleitend) bestimmt. Dies wird jedoch in Experimenten an Manganaten, die nominell den gleichen Ladungsträgergehalt und den gleichen Toleranzfaktor haben (z.B.  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.11}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_3$  und  $\text{La}_{0.32}\text{Pr}_{0.38}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ ), widerlegt. Die Curie-Temperatur kann bei Proben mit unterschiedlicher Besetzung der Kationenplätze um bis zu 100 K variieren, die Widerstandscharakteristiken reichen von metallisch bis isolierend. <sup>23</sup> Die physikalischen Eigenschaften scheinen dabei auch mit der Unordnung auf den Kationenplätzen zusammenzuhängen: Sie ändern sich monoton mit der Varianz  $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$ . <sup>24,25,26</sup> Nicht nur die mittlere Kationengröße ist entscheidend für die auftretenden Verspannungen, sondern auch die Abweichungen der einzelnen Kationenradien von diesem Mittelwert. Ein typisches Beispiel hierfür sind  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  und  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Obwohl der Toleranzfaktor von  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  näher beim idealen Wert eins liegt, ist die Curie-Temperatur niedriger als für  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Dies liegt an dem im Vergleich zu  $\text{La}^{3+}$  sehr großen Ionenradius von  $\text{Ba}^{2+}$ , der zu einer großen Unordnung auf dem A-Platz führt. Der Unterschied zwischen  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  ist weitaus geringer.

Ein vom Wert eins abweichender Toleranzfaktor führt zu einer verspannten Kristallstruktur, bei der eine Verdrehung und Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder auftritt. Durch diese Verdrehung und Verkipfung entstehen, wie in Abb. 4.5 gezeigt, charakteristische Überstrukturen. Wir erhalten dadurch neue Gitterkonstanten. In dem gezeigten Beispiel ergeben sich die neu-

<sup>22</sup> H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio und B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 3609 (1995).

<sup>23</sup> Zhou Shengming, Zhu Hong, Shi Lei, Zhao Zongyan, Zhou Guien and Zhang Yuheng, J. Phys. Condens. Matter **11**, 6877 (1999).

<sup>24</sup> L. M. Rodriguez-Martinez und J. P. Attfield, Phys. Rev. B **58**, 2426 (1998)

<sup>25</sup> P. V. Vanitha, P. N. Santhosh, R. S. Singh, C. N. R. Rao und J. P. Attfield, Phys. Rev. B **59**, 13539 (1999).

<sup>26</sup> L. M. Rodriguez-Martinez und J. P. Attfield, Phys. Rev. B **54**, R15622 (1996).

en Gitterkonstanten  $a' = a\sqrt{2}$ ,  $b' = b\sqrt{2}$  und  $c' = 2c$ . Wir erkennen aus Abb. 4.5 außerdem, dass die Bindungswinkel zwischen benachbarten Mn-Ionen über das dazwischenliegende O-Ion kontinuierlich mit zunehmender Verdrehung der Sauerstoff-Oktaeder abnehmen. Für  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  beträgt dieser Winkel nur noch etwa  $160^\circ$ . Die Abnahme des Bindungswinkels führt zu einer Abnahme des Überlapps zwischen den Elektronenorbitalen. Dies ist für die weiter unten diskutierten magnetischen Austauschwechselwirkungen wichtig.

#### 4.2.2 Vertiefungsthema: Ruddlesden-Popper-Serie

Die Manganate mit Perowskit-Struktur stellen nur ein Mitglied einer ganzen Struktur-Familie, der so genannten *Ruddlesden-Popper-Serie* dar. Die Ruddlesden-Popper-Serie hat am Beispiel von  $(\text{La,Sr})\text{MnO}$  die allgemeine Zusammensetzung  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ . Diese Strukturserie ist in Abb. 4.6 für  $n = 1, 2, \infty$  gezeigt. Die verschiedenen Mitglieder dieser Strukturfamilie können wir uns durch eine Abfolge von jeweils  $n$  Perowskit-Zellen zusammengesetzt denken, die durch eine unmagnetische, nichtleitende  $(\text{La,Sr})\text{O}$ -Schicht voneinander getrennt sind. Die  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ -Pakete sind dabei in aufeinanderfolgenden Lagen um jeweils  $a/2$  und  $b/2$  gegeneinander versetzt. Die einfache Perowskit-Struktur kann als der Vertreter der Ruddlesden-Popper-Serie mit  $n = \infty$  betrachtet werden.

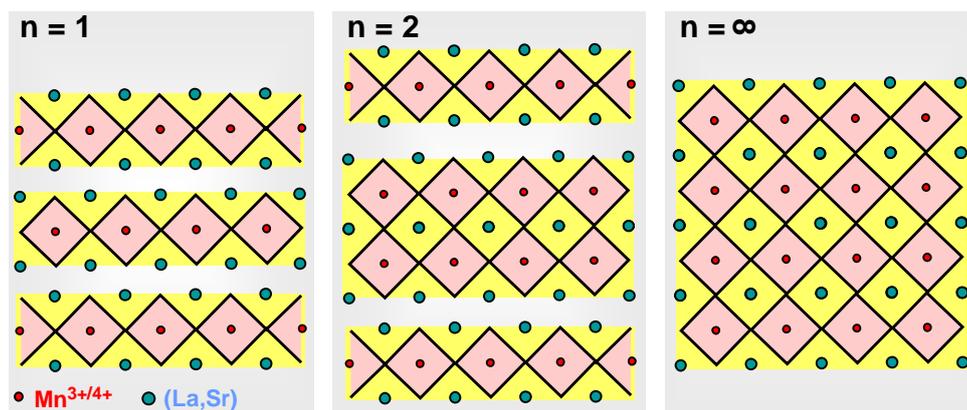


Abbildung 4.6: Ruddlesden-Popper-Serie  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ . Gezeigt sind nur die Mitglieder für  $n = 1, 2$  und  $\infty$ .

Das Einschleiben der unmagnetischen, nichtleitenden Zwischenschichten führt zu einer Entkopplung der ferromagnetischen, metallischen Perowskit-Schichten, die für  $n = 1$  am stärksten zum Tragen kommt. In diesem Sinne besitzen die "Einschichter" ( $n = 1$ ) annähernd zweidimensionalen Charakter, während die Perowskite ( $n = \infty$ ) dreidimensional sind.<sup>27</sup> In den geschichteten Manganaten findet man einen stark anisotropen spezifischen Widerstand. Aufgrund der nichtleitenden Zwischenschichten ist der spezifische Widerstand in  $c$ -Achsenrichtung wesentlich größer als in der  $ab$ -Ebene. Die Verbindungen mit  $n = 1$  zeigen kein ferromagnetisches Verhalten mehr und der spezifische Widerstand steigt mit abnehmender Temperatur stetig an. Für  $n = 2$  findet man dagegen bei tiefen Temperaturen wieder ferromagnetisches metallisches Verhalten.<sup>28,29</sup>

<sup>27</sup>Entsprechend dem Mermin-Wagner Theorem sind in streng zweidimensionalen Systemen keine langreichweitigen Ordnungsphänomene (Supraleitung, Magnetismus, ...) zu erwarten.

<sup>28</sup>siehe z.B. H. Asano et al., Phys. Rev. B **57**, 1052 (1998).

<sup>29</sup>J. B. Philipp, J. Klein, Ch. Recher, T. Walter, W. Mader, M. Schmid, R. Suryanarayanan, L. Alff, R. Gross, Phys. Rev. B **65**, 184411 (2002).

### 4.3 Elektronische Struktur

In reinem  $\text{LaMnO}_3$  liegt das Mangan-Ion ( $\text{Mn}^{3+}$ ) nominell in der Konfiguration  $[\text{Ar}] 3d^4$  vor, in  $\text{SrMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) als  $[\text{Ar}] 3d^3$ . Die elektronische Struktur eines isolierten Mn-Ions entspricht also einer Edelgaskonfiguration und einer teilweise gefüllten  $3d$ -Schale. Ähnliches gilt für andere Übergangsmetalle wie V, Cr, Fe, Co oder Ni. Die fünf Unterschalen ("Orbitale") der  $3d$ -Schale, die in Abb. 4.7 schematisch dargestellt sind, haben im Falle eines freien Ions alle die gleiche Energie, wir sprechen von *entarteten Energieniveaus*. Wenn wir das Auffüllen der Orbitale diskutieren, müssen wir noch die erste Hundzsche Regel berücksichtigen: Um die Coulomb-Abstoßung zu minimieren, bilden die  $3d$ -Elektronen einen Zustand mit maximal möglichem Spin. Dies entspricht einer symmetrischen Spinfunktion. Da die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss, muss die Ortsfunktion antisymmetrisch sein, für die die Coulomb-Abstoßung minimal ist. Anschaulich gesagt gehen sich die Elektronen im Ortsraum so gut wie möglich aus dem Weg, um ihre gegenseitige Coulomb-Abstoßung zu minimieren.

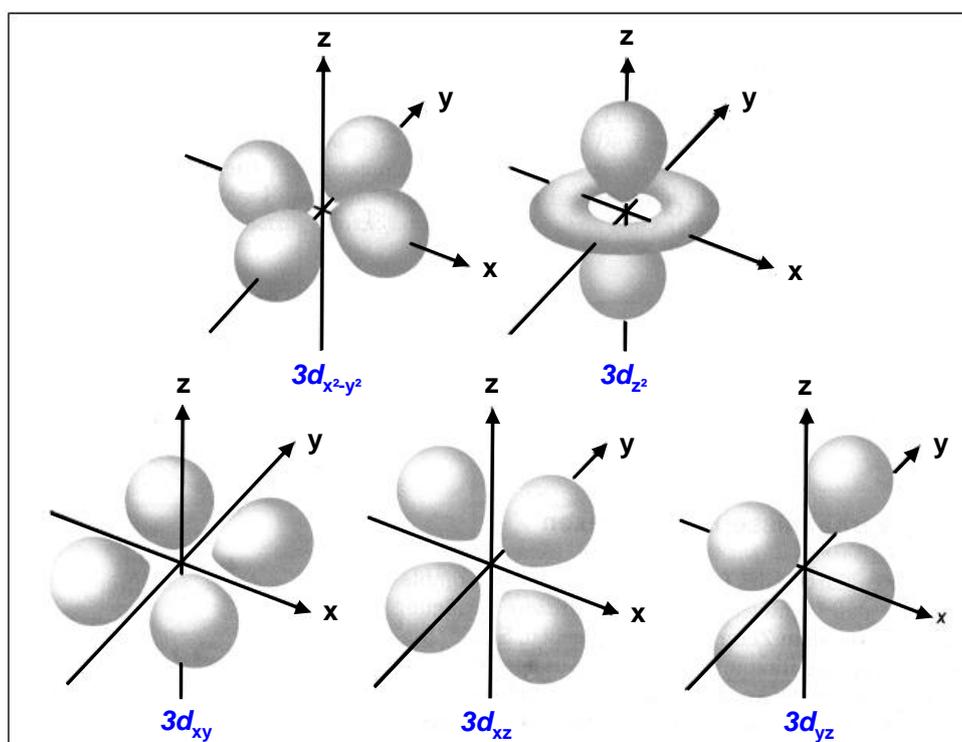


Abbildung 4.7: Grenzflächendarstellung der  $d$ -Orbitale (nach Ch. E. Mortimer, Chemie, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987, S. 484 ff.). Diese Wahl der Orbitale ist der Symmetrie des Kristallsystems angepasst.

#### 4.3.1 Das Kristallfeld

In einem Festkörper haben wir es natürlich nicht mit freien Ionen zu tun. Die Ionen sind vielmehr in eine Kristallstruktur eingebettet. Dadurch wird die beim freien Ion vorliegende sphärische Symmetrie reduziert und wir erhalten eine Aufhebung der energetischen Entartung der  $d$ -Orbitale. Diese Aufspaltung der Energieniveaus wird als *Kristallfeldaufspaltung* bezeichnet. Wir diskutieren die Kristallfeldaufspaltung nur für eine oktaedrische Sauerstoffumgebung eines Übergangsmetallions (Mn in unserem speziellen Fall).

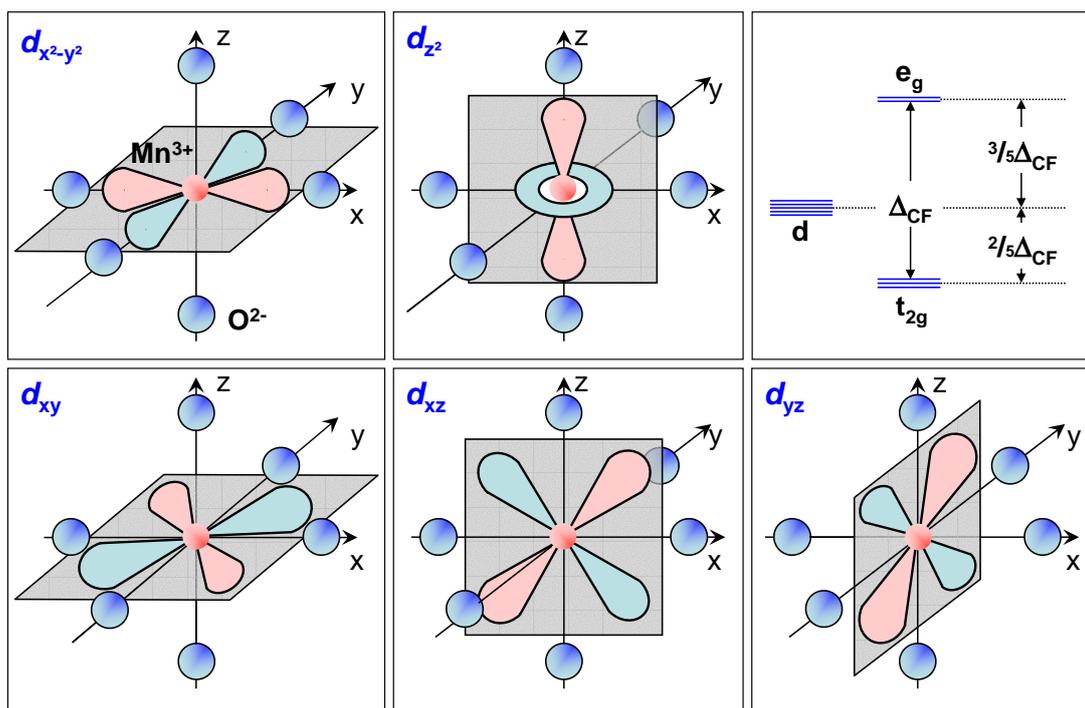


Abbildung 4.8: Kristallfeldaufspaltung der 5-fach entarteten  $3d$ -Orbitale eines isolierten Ions in einer oktaedrischen Umgebung. Bei den beiden  $e_g$ -Orbitalen  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  zeigen die Elektronendichten auf die negativ geladenen  $O^{2-}$ -Ionen (Liganden), während diejenige der  $t_{2g}$ -Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  zwischen den Liganden hindurch zeigt. Vorzeichen der Wellenfunktion: + = rot, - = blau.

Betrachten wir 4.8, so wird sofort klar, wieso die fünf  $d$ -Orbitale nicht mehr alle energetisch gleich sind, wenn sie unter dem Einfluss eines (in unserem speziellen Fall kubischen) Kristallfeldes stehen. Das Kristallfeld ist hier im Wesentlichen durch die Coulomb-Abstoßung der  $O^{2-}$ -Ionen (Liganden) des Sauerstoff-Oktaeders bestimmt, der das Mn-Ion umgibt (siehe Abb. 4.3). In diesem schematischen Bild befinden sich die  $O^{2-}$ -Ionen auf den Koordinatenachsen von Abb. 4.8. Ein Elektron des Mangan-Ions in einem  $d$ -Orbital, das auf ein  $O^{2-}$ -Ion zeigt, hat wegen der elektrostatischen Abstoßung eine höhere Energie als ein Elektron in einem Orbital, das zwischen den Liganden ausgerichtet ist. Demnach haben die auf den Sauerstoff weisenden Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  eine höhere Energie.<sup>30</sup> Sie sind untereinander in oktaedrischer Umgebung äquivalent und werden als  $e_g$ -Orbitale bezeichnet. Die Elektronen der Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  haben eine geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den  $p$ -Orbitalen des  $O^{2-}$ -Ions und liegen daher energetisch tiefer. Auch sie sind in oktaedrischer Umgebung untereinander äquivalent und werden als  $t_{2g}$ -Orbitale bezeichnet. Mit Hilfe dieser einfachen Betrachtung verstehen wir sofort die in Abb. 4.8 gezeigte Kristallfeldaufspaltung der  $d$ -Orbitale.

### Vertiefungsthema: pd-Hybridisierung

Neben der bereits diskutierten Coulomb-Abstoßung lokalisierter Elektronen gibt es einen weiteren Beitrag zur Kristallfeldaufspaltung, der aus der Hybridisierung der  $d$ -Orbitale der Übergangsmetall-Ionen (in unserem Fall Mn) mit den  $p$ -Orbitalen des Liganden (Sauerstoffs) herrührt (siehe Abb. 4.9). Durch die Hybridisierung kommt es zu einer Mischung der  $d$ - und

<sup>30</sup>Die genauere Bezeichnung der  $d_{z^2}$ -Orbitale lautet  $d_{3z^2-r^2}$  oder  $d_{2z^2-x^2-y^2}$ .

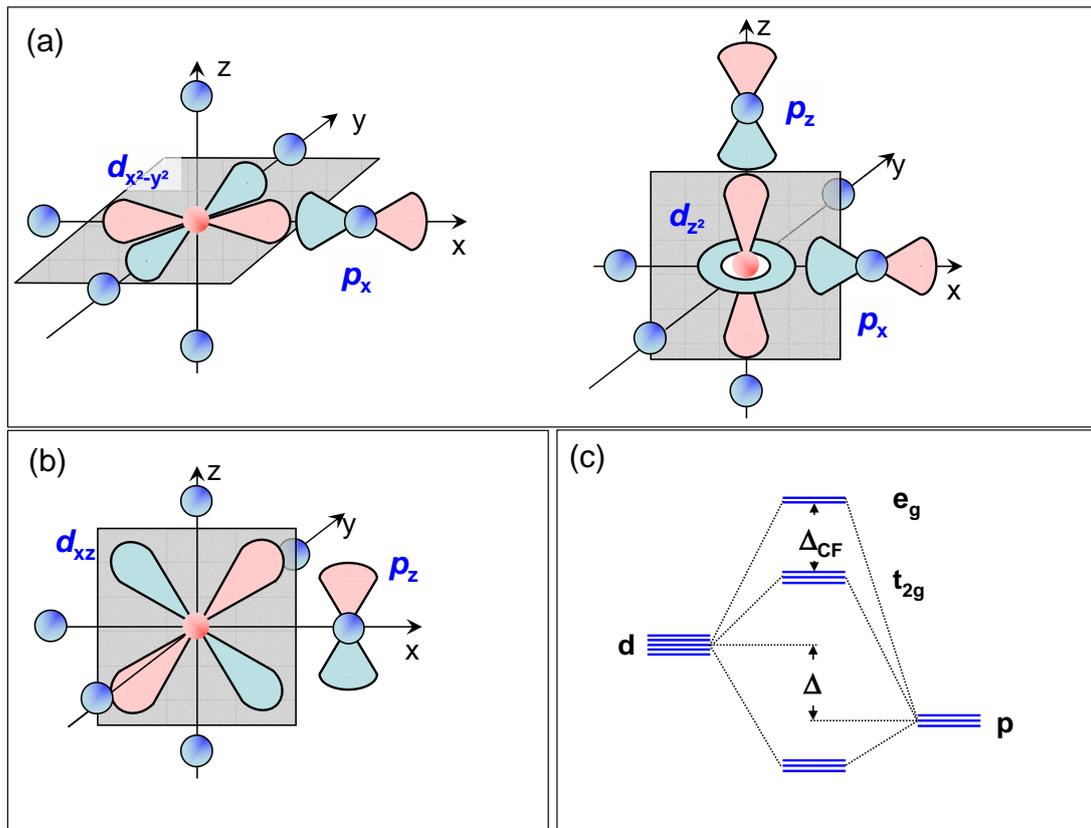


Abbildung 4.9: Die Hybridisierung der  $d$ -Niveaus eines Übergangsmetall-Ions mit den  $p$ -Orbitalen des Liganden (Sauerstoff) führt zu einer Niveauabstoßung und Aufspaltung der  $t_{2g}$  und  $e_g$  Niveaus. (a) Starke Überlappung und Hybridisierung der  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  Orbitale ( $e_g$ ) mit den zugehörigen  $p_x$  und  $p_z$  Orbitalen des Sauerstoffs ( $\sigma$ -Orbitale des Liganden). (b) Überlappung und Hybridisierung des  $d_{xz}$  Orbitals (eines der drei  $t_{2g}$ -Orbitale) mit dem zugehörigen  $p_z$  Orbital des Sauerstoffs ( $\pi$ -Hybridisierung). In (c) ist das Niveauschema durch die Hybridisierung gezeigt. Vorzeichen der Wellenfunktion: + = rot, - = blau.

$p$ -Orbitale, die zu einer Aufspaltung der  $d$ - und  $p$ -Niveaus führt. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich ist, zeigen die  $e_g$ -Orbitale einen großen Überlapp mit den Sauerstoff-Orbitalen, die auf das Übergangsmetallion gerichtet sind. Dadurch kommt eine starke Hybridisierung zustande, die zu den so genannten  $\sigma$ -Orbitalen führt. Durch die starke Hybridisierung der  $e_g$ - und  $p$ -Orbitale werden die  $e_g$ -Orbitale nach oben geschoben und zwar um den Betrag

$$\delta E_{e_g} \sim \frac{t_{pd}^2}{\Delta}, \quad (4.3.1)$$

wobei  $\Delta$  der ursprüngliche Abstand der  $d$ - und  $p$ -Niveaus ist. Dieses Ergebnis folgt aus einer Störungsrechnung 2. Ordnung, wenn wir annehmen, dass die  $pd$ -Hybridisierung, die durch ein Hüpfmatrixelement  $t_{pd}$  zwischen den  $e_g$ - und den  $p$ -Orbitalen charakterisiert werden kann, klein gegenüber dem Abstand  $\Delta$  der  $d$ - und  $p$ -Niveaus ist (siehe Abb. 4.9). Wichtig ist, dass  $t_{pd}$  vom Bindungswinkel O-Mn-O abhängt, und zwar in erster Näherung wie  $t_{pd\sigma} = t_{pd}^0 \cos \theta$ , wobei  $t_{pd}^0$  das Matrixelement für einen idealen Bindungswinkel von  $180^\circ$  ist, der nur bei einer idealen kubischen Perowskitstruktur auftritt.

Wir können nun die gleiche Betrachtung für die  $t_{2g}$ -Orbitale machen. Wie wir aus Abb. 4.8 leicht erkennen können, sind die  $t_{2g}$ -Orbitale orthogonal zu den  $p$ -Orbitalen und sind nicht auf

die Sauerstoffionen sondern auf das benachbarte Übergangsmetallion gerichtet. Wir müssen bei unserer Diskussion das Vorzeichen der  $t_{2g}$ -Wellenfunktionen berücksichtigen, die in den Abbildungen durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet sind. Aus Symmetriegründen verschwindet der Überlapp der  $p_\sigma$ -Orbitale mit den  $t_{2g}$ -Orbitalen (anschaulich ist der Überlapp mit Bereichen unterschiedlichen Vorzeichens gleich groß, so dass sich die Beiträge gerade wegheben). Der verbleibende Überlapp ist in Abb. 4.9b gezeigt. Er ist als  $\pi$ -Hybridisierung bekannt. Dieser Überlapp ist zwar aus Symmetriegründen erlaubt, er ist allerdings wesentlich schwächer als der  $\sigma$ -Überlapp der  $e_g$ -Orbitale. Dadurch ist die Verschiebung der  $t_{2g}$ -Orbitale aufgrund von  $t_{2g}$ - $p$ -Hybridisierung insgesamt wesentlich kleiner, was wiederum zu einer Aufspaltung der  $e_g$ - und der  $t_{2g}$ -Niveaus führt. Insgesamt sehen wir, dass beide Beiträge zur Kristallfeldaufspaltung, die Coulomb-Abstoßung und die  $pd$ -Hybridisierung, zum gleichen Ergebnis führen: die  $d$ -Niveaus werden in einem kubischen (oktaedrischen) Kristallfeld aufgespalten. Typische Werte für die Kristallfeldaufspaltung sind  $\Delta_{CF} \simeq 1 - 2$  eV.

Wir wollen noch darauf hinweisen, dass die drei  $t_{2g}$ -Elektronen sehr wenig mit den  $p$ -Elektronen hybridisieren und ferner durch das Kristallfeld energetisch abgesenkt werden. Sie können deshalb als *lokalisiert* angesehen werden und bilden einen *lokalen Spin*  $S = 3/2$  selbst in einem metallischen Zustand (bewegliche  $e_g$ -Elektronen).

### Vertiefungsthema: Hundsche Regeln

Wir wollen nun noch die Besetzung der im Kristallfeld aufgespaltenen Niveaus diskutieren. Hierzu müssen wir die *Hundschen Regeln* berücksichtigen:<sup>31</sup>

- **Erste Hund'sche Regel:** Der Gesamtspin  $S$  besitzt den maximalen Wert, der durch das Pauli-Prinzip zugelassen ist.
- **Zweite Hund'sche Regel:** Der Bahndrehimpuls  $L$  ist – unter Beachtung der ersten Hund'schen Regel – maximal.
- **Dritte Hund'sche Regel:** Die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl  $J$  ist gleich  $|L - S|$ , wenn die betreffende Schale weniger als halbgefüllt ist, und gleich  $L + S$ , wenn sie mehr als halbvoll ist. Bei halber Füllung ist  $J = S$ .

Falls die Anzahl  $n_d$  der  $d$ -Elektronen des Übergangsmetallions kleiner oder gleich 3 ist (z.B.  $Mn^{4+}$ ), so werden die Elektronen nach der ersten Hund'schen Regel mit parallelem Spin auf die energetisch günstigen  $t_{2g}$ -Niveaus eingebaut. Wir erhalten dann den Gesamtspin  $S = n_d/2$ .

<sup>31</sup>Die erste und zweite Hund'sche Regel sind eine Folge des Pauli-Prinzips und der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen. Das Pauli-Prinzip besagt, dass zwei Fermionen nicht denselben Einteilchenzustand besetzen können. Es verhindert, dass zwei Elektronen mit gleichem Spin gleichzeitig am selben Ort sind. Deshalb sind Elektronen mit parallelen Spins weiter voneinander entfernt als solche mit entgegengesetzten Spins. Wegen der Coulomb-Abstoßung ist die Energie von Elektronen mit parallelen Spins daher niedriger. Zur Veranschaulichung der zweiten Hund'schen Regel können wir uns zwei Elektronen vorstellen, die sich einmal mit gleichem und einmal mit entgegengesetztem Drehimpuls bewegen sollen. Die Elektronen mit entgegengesetztem Drehimpuls begegnen sich bildlich gesprochen häufiger. Daraus resultiert eine höhere Coulomb-Abstoßung. Gleicher Bahndrehimpuls aller Elektronen und damit maximaler Gesamtdrehimpuls minimiert die Coulombenergie.

Die dritte Hund'sche Regel beruht auf der so genannten Spin-Bahn-Wechselwirkung, einer relativistischen Korrektur der Gesamtenergie. Die Energie eines einzelnen Elektrons ist am niedrigsten, wenn der Spin antiparallel zum Bahndrehimpuls steht (es handelt sich also um eine Ein-Körper-Kraft). Sobald die Schale mehr als halbgefüllt ist, muss wegen des Pauli-Prinzips der Spin parallel zum Bahndrehimpuls sein.

### 2p und 3d-Orbitale:

Wie sehen die 3d-Orbitale im Detail aus? Für 3d-Orbitale benötigen wir die Eigenfunktionen mit Hauptquantenzahl  $n = 3$  und Drehimpulsquantenzahl  $l = 2$ , für 2p-Orbitale  $n = 2$  und  $l = 1$ . Sie sind in der folgenden Tabelle in Kugelkoordinatendarstellung aufgeführt.

Quantenzahlen			Eigenfunktionen
n	l	m	$\psi_{nlm}$
2	1	0	$\psi_{210} \propto \text{Radialanteil} \cdot \cos(\theta)$
3	2	0	$\psi_{320} \propto \text{Radialanteil} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\psi_{32\pm 1} \propto \text{Radialanteil} \cdot \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	$\pm 2$	$\psi_{32\pm 2} \propto \text{Radialanteil} \cdot \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Die jeweiligen Radialanteile sowie Konstanten zu den Eigenfunktionen sind hier nicht explizit aufgeschrieben, weil wir uns an dieser Stelle für die Anisotropie, d.h. für die Abhängigkeit der Orbitale von den Polar- und Azimut-Winkeln  $\theta$  und  $\phi$  interessieren. Im Folgenden werden die Linearkombinationen der obigen Eigenfunktionen, die in der nächsten Tabelle zusammengefasst sind, verwendet. Sie sind der Symmetrie des Kristallsystems angepasst. (Eine solche "Hybridisierung" darf man selbstverständlich immer durchführen, wenn die Funktionen Eigenfunktionen zum selben Eigenwert des Hamilton-Operators in der Schrödingergleichung sind.)

Orbital	Linearkombination	Orbital	Linearkombination
$p_z$	$\psi_{210}$	$d_{xy}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{32+2} - \psi_{32-2})$
$d_{3z^2-r^2}$	$\psi_{320}$	$d_{xz}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{32+1} + \psi_{32-1})$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{32+2} + \psi_{32-2})$	$d_{yz}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31+1} - \psi_{32-1})$

Für das Orbital  $d_{3z^2-r^2}$  schreibt man auch  $d_{2z^2-x^2-y^2}$  oder kurz  $d_{z^2}$ . Um die Gestalt von  $p_x$ ,  $d_{x^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen zu verdeutlichen, zeigt Abb. 4.10 die Betragsquadrate ihrer Winkelfunktionen als Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ein  $p_x$ -Orbital ist um die  $x$ -Achse rotationssymmetrisch. Die  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitale haben ihre Symmetrieachse auf den entsprechenden Koordinatenachsen. Das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zeigt mit den Bereichen hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in Richtung  $x$ - bzw.  $y$ -Achse. Ein  $d_{xy}$ -Orbital ist ein um  $45^\circ$  in der  $xy$ -Ebene gedrehtes  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (zum Beweis ersetze man in  $d_{x^2-y^2}$  den Winkel  $\phi$  durch  $\phi + \frac{\pi}{4}$  und verwende Additionstheoreme für trigonometrische Funktionen). Ein  $d_{xz}$ - bzw.  $d_{yz}$ -Orbital liegt entsprechend in der  $xz$ - bzw.  $yz$ -Ebene. Schematische Skizzen der Grenzflächendarstellungen der fünf  $d$ -Orbitale und ihre Lage bezüglich der Koordinatenachsen sind in Abb. 4.7 illustriert. Der Einfluss möglicher anderer Überlappungen wird an dieser Stelle außer Acht gelassen.

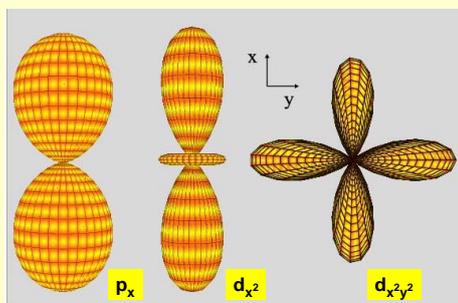


Abbildung 4.10: Die Betragsquadrate der Winkelanteile der Orbitale  $p_x$  (links),  $d_{x^2}$  (Mitte) und  $d_{x^2-y^2}$  (rechts). Die Gestalt der übrigen  $d$ -Orbitale ergibt sich aus durch Drehung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Die Indizes an den Orbitalen sind in einfacher Weise mit den linear kombinierten Funktionen verknüpft. Übersetzt man deren Winkelanteile mittels der Festlegung der Polarkoordinaten ( $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \theta$ ) in kartesische Koordinaten, so erhält man — bis auf Faktoren — die Funktionen, die in den Indizes notiert sind.

Schwieriger wird die Situation für  $n_d > 3$ . Das vierte Elektron kann jetzt mit parallelem Spin in eines der höher liegenden  $e_g$ -Orbitale eingebaut werden. Dies kostet allerdings die Energie

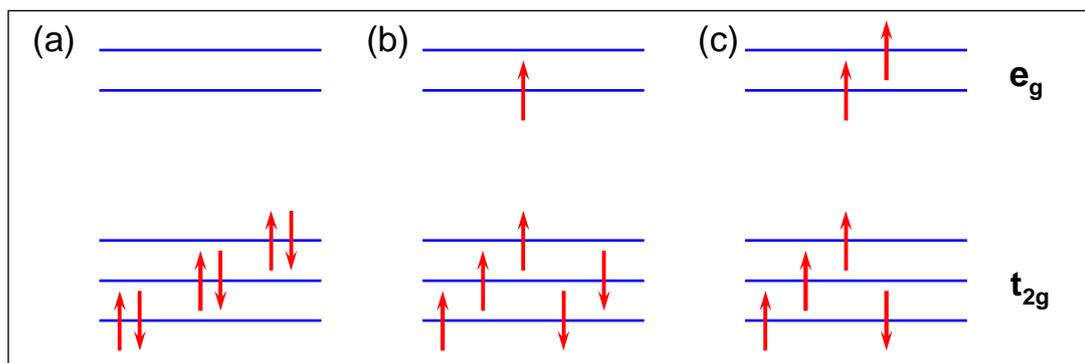


Abbildung 4.11: Elektronenkonfiguration für  $\text{Co}^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{2+}$  Ionen mit sechs Elektronen in der  $3d$ -Schale. Es kann ein "Low Spin"- (a), ein "Intermediate Spin"- (b) oder ein "High Spin"-Zustand realisiert werden. Die  $t_{2g}$  und die  $e_g$  Orbitale sind energetisch entartet und nur aus Gründen der Übersichtlichkeit aufgespalten gezeichnet.

$\Delta_{\text{CF}}$ . Andererseits kann das Elektron mit entgegengesetztem Spin in ein  $t_{2g}$ -Orbital eingebaut werden. Dadurch sparen wir uns zwar die Energie  $\Delta_{\text{CF}}$ , wir müssen aber die Energie  $J_H$  aufbringen, da wir die 1. Hundtsche Regel verletzen und somit die Coulomb-Abstoßung der Elektronen nicht minimiert ist. Welche Konfiguration tatsächlich verwirklicht wird, hängt von der relativen Größe von  $\Delta_{\text{CF}}$  und  $J_H$  ab. In Abb. 4.11 ist als Beispiel die Elektronenkonfiguration von  $\text{Co}^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ) gezeigt. Falls  $\Delta_{\text{CF}} > 3J_H$ , werden alle sechs  $3d$ -Elektronen in die  $t_{2g}$ -Orbitale eingebaut. Wir erhalten einen "Low Spin"-Zustand. Der Faktor drei resultiert daher, dass wir für alle drei Elektronen, die wir mit entgegengesetztem Spin einbauen, die Energie  $J_H$  bezahlen müssen. Ist  $2J_H < \Delta_{\text{CF}} < 3J_H$ , so werden nur zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in die  $t_{2g}$ -Orbitale eingebaut und das dritte mit parallelem Spin in ein  $e_g$ -Orbital. Es resultiert ein "Intermediate Spin"-Zustand. Falls  $J_H < \Delta_{\text{CF}} < 2J_H$ , erwarten wir, dass nur ein Elektron mit entgegengesetztem Spin in ein  $t_{2g}$ -Orbital eingebaut wird und die zwei anderen mit parallelem Spin in die  $e_g$ -Orbitale eingebaut werden. Wir erwarten dann einen "High Spin"-Zustand.

In den meisten Übergangsmetallen werden aufgrund der starken Hundtschen Kopplung ( $J_H \sim 2 - 3 \text{ eV}$  für die Manganate) "High Spin"-Zustände realisiert. Typische Beispiele sind  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ) mit  $S = 5/2$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) mit  $S = 2$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) mit  $S = 5/2$ . Es gibt allerdings auch Ausnahmen. So realisieren  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ),  $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$ ) und  $\text{Ru}^{4+}$  ( $d^4$ ) häufig "Low Spin"-Zustände.

### 4.3.2 Jahn-Teller-Effekt

Bei der Besetzung der  $d$ -Orbitale mit Elektronen werden in oktaedrischer Umgebung zuerst die  $t_{2g}$ -Orbitale und anschließend die  $e_g$ -Orbitale gemäß der ersten Hundtschen Regel aufgefüllt. Die drei  $d$ -Elektronen eines  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions beispielsweise besetzen die drei  $t_{2g}$ -Orbitale. Bei einem  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion sind diese Orbitale ebenfalls aufgefüllt. Das vierte  $d$ -Elektron besetzt eines der beiden  $e_g$ -Orbitale. Da diese Orbitale auch in oktaedrischer Umgebung die gleiche Energie haben, ist von vornherein nicht eindeutig festgelegt, welches von ihnen von dem vierten Elektron besetzt wird. Es liegt eine **orbitale Entartung** vor. Es zeigt sich, dass ein Kristall mit einer solchen orbitalen Entartung instabil gegenüber Verzerrungen des Kristallgitters ist, die diese Entartung aufheben. Dies folgt direkt aus dem **Jahn-Teller Theorem**<sup>32,33</sup>, das besagt, dass die einzige

<sup>32</sup>H. A. Jahn und E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) **161**, 220 (1937).

<sup>33</sup>R. Englman, *The Jahn-Teller effect in molecules and crystals*, Wiley Interscience, New York (1972).

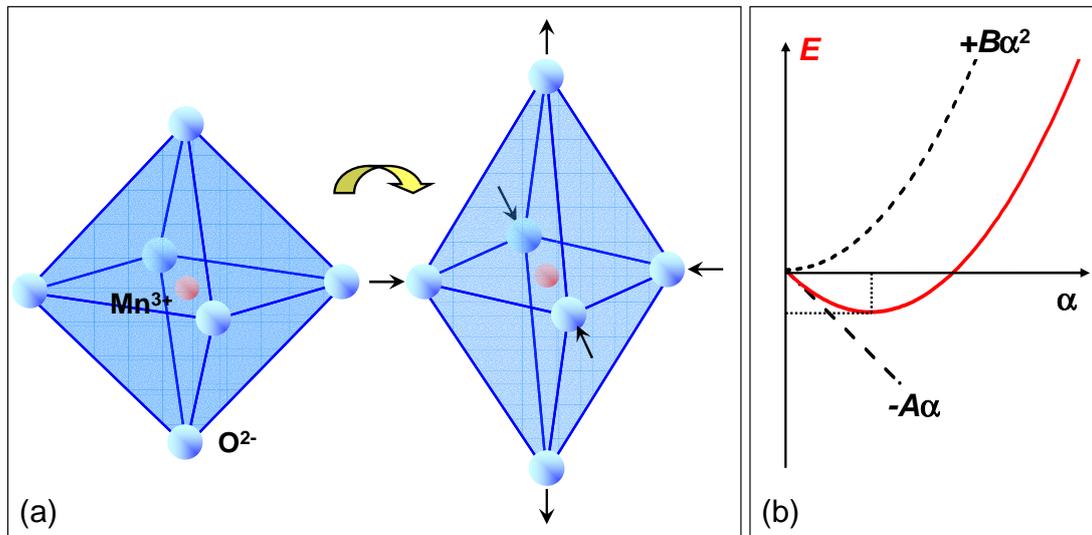


Abbildung 4.12: (a) Verzerrung des Sauerstoffoktaeders infolge des Jahn-Teller-Effektes. (b) Änderung der Gesamtenergie eines Systems mit zwei entarteten Zuständen aufgrund einer Störung  $\alpha$ , die zu einer Reduzierung der Energie und einer Aufhebung der Entartung führt.

Entartung des Grundzustandes eines Quantensystems die Kramers-Entartung ist, die mit der Zeitumkehrinvarianz zusammenhängt (z.B. Entartung von Spin- $\uparrow$  und Spin- $\downarrow$  Zuständen in Systemen ohne magnetische Ordnung). Alle anderen Entartungen werden durch eine Erniedrigung der Symmetrie des Systems aufgehoben. In einfachen Worten kann die Ursache des Jahn-Teller Effekts wie folgt verstanden werden: Es existiert immer eine Störung eines Systems, die zu einer Reduzierung der Symmetrie führt und mit einem Energiegewinn, der linear mit der Störung geht (dieser Term repräsentiert die Aufspaltung des entarteten Zustandes), und einem Energieverlust, der quadratisch mit der Störung geht, verbunden ist. Die Energie als Funktion der Störung  $\alpha$  lässt sich dann mit Hilfe einer störungstheoretischen Behandlung schreiben als

$$E(\alpha) = -A\alpha + \frac{B\alpha^2}{2} . \quad (4.3.2)$$

Hierbei repräsentiert der erste Term die Aufspaltung des entarteten Zustands aufgrund der Störung und der zweite z.B. eine elastische Deformationsenergie. Insgesamt erhalten wir immer ein Energieminimum bei einem endlichen  $\alpha$  (siehe hierzu Abb. 4.12).

Für das in Abb. 4.3 gezeigte kubische Manganat besteht eine mögliche Verzerrung in einer Elongation des Sauerstoffoktaeders um einen Betrag  $2\alpha$  in  $z$ -Richtung und einer gleichzeitigen Kompression um  $\alpha$  in  $x$ - und  $y$ -Richtung (siehe Abb. 4.12). Die Aufspaltung der Energieniveaus durch den Jahn-Teller-Effekt können wir analog zur Kristallfeldaufspaltung verstehen. Bei einer Elongation in  $z$ -Richtung verringert sich die Coulombabstoßung zwischen den O<sup>2-</sup>-Ionen und dem Elektron im  $d_{z^2}$ -Orbital. Dies führt zu einer Energieabsenkung des  $d_{z^2}$ -Orbitals. Im Gegensatz dazu zieht eine Kompression des Oktaeders in der  $xy$ -Ebene für ein Elektron im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital eine im Vergleich zum unverzerrten Oktaeder stärkere Coulomb-Abstoßung nach sich. Dies führt zu einer Energieanhebung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Insgesamt bedeutet das, dass das  $d_{z^2}$ -Orbital im Vergleich zum  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch abgesenkt wird. Die umgekehrte Situation erhalten wir bei einer Elongation des Sauerstoffoktaeders in der  $xy$ -Ebene bei gleichzeitiger Kontraktion entlang der  $z$ -Richtung.

Der Gewinn an elektrostatischer Energie steigt linear mit der Verzerrung  $\alpha$  an, während der

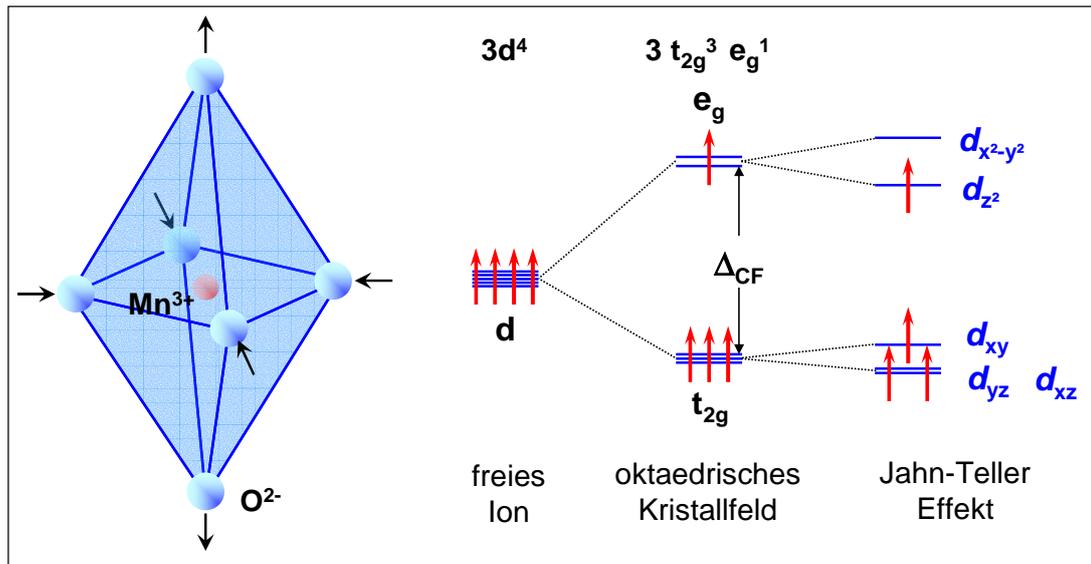


Abbildung 4.13: Aufspaltung der Energieniveaus der  $3d$ -Orbitale eines  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions durch das Kristallfeld und durch den Jahn-Teller-Effekt (schematisch).

Energieverlust durch rücktreibende, elastische Kräfte im Kristall mit  $\alpha^2$  wächst.<sup>34</sup> Im Allgemeinen gibt es daraus resultierend mehrere Minima der Energie, zwischen denen thermische oder Quantenübergänge stattfinden können. Man spricht auch vom *dynamischem Jahn-Teller Effekt*. Der Jahn-Teller Effekt in  $\text{LaMnO}_3$  führt, wie in Abb. 4.12 gezeigt ist, zu einer Elongation des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders<sup>35</sup>, die die elektronische Struktur gemäß Abb. 4.13 ändert. Das vierte Elektron des  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions besetzt in diesem Fall das energetisch günstigere  $d_{z^2}$ -Orbital. Aus dem Oktaeder wird durch die Verzerrung eine Bipyramide. Der Einfachheit halber wird aber im Folgenden trotzdem der Begriff des Oktaeders beibehalten.

Eine Elongation eines einzelnen Oktaeders kann lokal zu einer starken Verspannung im Gitter führen. Diese kann jedoch durch eine geeignete Anordnung von elongierten Oktaedern zumindest teilweise kompensiert werden. Bei einer hohen Zahl von Jahn-Teller Ionen sind die korrespondierenden Verzerrungen nicht mehr unabhängig voneinander. Es kann dann zu einer *kooperativen Jahn-Teller Verzerrung* kommen, die mit einem strukturellen Phasenübergang einhergeht. Bei einer „antiferrodistorsiven“ (oder anti-ferroorbitalen) *Orientierung* wechseln sich lange und kurze Achsen der verzerrten Oktaeder ab, um die mechanischen Spannungen zu reduzieren. Alternativ sind auch Anordnungen denkbar, bei denen z.B. alle langen Achsen der Oktaeder parallel ausgerichtet sind. Hier sprechen wir von einer „ferrodistorsiven“ (oder ferroorbitalen) *Ordnung*.  $\text{LaMnO}_3$  zeigt einen strukturellen Phasenübergang bei etwa 800 K, der durch einen kooperativen Jahn-Teller Effekt verursacht wird. Die Anordnung der Orbitale ist in Abb. 4.14 gezeigt.<sup>36</sup>

<sup>34</sup>K. I. Kugel und D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25**(4), 231 (1982).

<sup>35</sup>D. I. Khomskii und G. A. Sawatzky, Sol. State. Comm. **102**, 87 (1997).

<sup>36</sup>Wir weisen darauf hin, dass wir aus den beiden entarteten Orbitalzuständen  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  eine beliebige Superposition der Form

$$|\phi\rangle = \cos \frac{\phi}{2} |d_{z^2}\rangle + \sin \frac{\phi}{2} |d_{x^2-y^2}\rangle$$

bilden können. Der Zustand mit  $\phi = 0$  entspricht dann dem  $d_{z^2}$  und derjenige mit  $\phi = \pi$  dem  $d_{x^2-y^2}$  Orbital. Interessanter ist allerdings die Tatsache, dass wir nicht nur ein Orbital  $d_{z^2}$ , das entlang der  $z$ -Achse ausgerichtet ist, erhalten können, sondern auch die äquivalenten Orbitale  $d_{x^2}$  und  $d_{y^2}$ , die entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Achse ausgerichtet sind. Diese Orbitale entsprechen den Winkeln  $\phi = +\frac{2}{3}$  bzw.  $\phi = -\frac{2}{3}$ . Die dazu orthogonalen Orbitale  $d_{z^2-x^2}$  bzw.

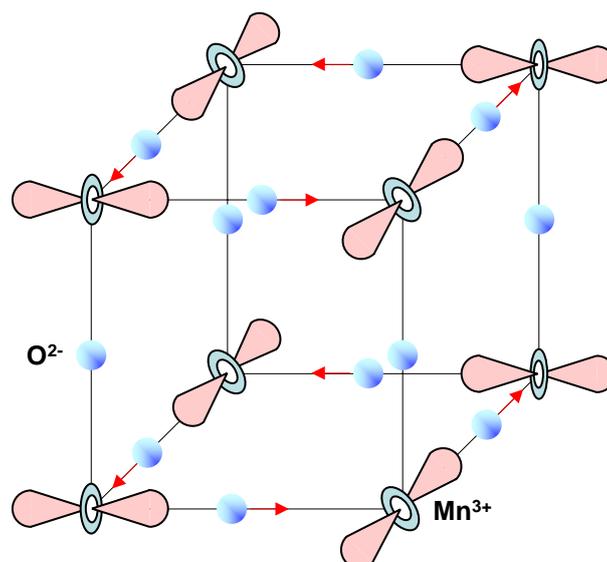


Abbildung 4.14: Anordnung der Orbitale und Verschiebung der Sauerstoffionen aufgrund des kooperativen Jahn-Teller Effekts in  $\text{LaMnO}_3$ .

Orbitale Ordnungseffekte aufgrund des Jahn-Teller Effekts sind in Übergangsmetalloxiden sehr verbreitet. Ionen, die einen starken Jahn-Teller Effekt zeigen sind z.B.  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$ . Bei  $\text{Cu}^{2+}$  haben wir es mit einem Loch in einem zweifach entarteten  $e_g$ -Niveau zu tun. Der Jahn-Teller Effekt bei  $\text{Cu}^{2+}$  ist so stark, dass  $\text{Cu}^{2+}$  nie in einem normalen sondern immer in einem sehr stark elongierten Sauerstoff-Oktaeder vorgefunden wird. Die Verzerrungen können hierbei so stark sein, dass einer oder beide der in  $z$ -Richtung angeordneten Sauerstoffionen quasi nach Unendlich verschoben werden und nur eine Sauerstoffpyramide oder eine Sauerstoffplakette zurückbleibt. Dies ist von den Hochtemperatur-Supraleitern gut bekannt.

Bei der Ermittlung des Energieniveau-Schemas sind lediglich das Kristallfeld und der Jahn-Teller-Effekt herangezogen worden. Daneben gibt es noch den Energiegewinn durch kovalente Bindung. Von ihm wird beim magnetischen Austausch wesentlicher Gebrauch gemacht (siehe Abschnitt 4.4 und Seite 104). Tatsächlich beeinflusst, wie auf Seite 104 gezeigt wurde, dieser kovalente Anteil – ebenso wie das Kristallfeld – die Energieniveaus signifikant und für verschiedene Bindungen auch unterschiedlich stark. Das Termschema wäre also allein mit der Berücksichtigung des Kristallfeldes und des Jahn-Teller-Effektes noch nicht richtig erfasst.<sup>37</sup>

Wir wollen abschließend noch diskutieren, was passiert, wenn in  $\text{LaMnO}_3$  durch partielle Substitution von  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  Löcher eindotiert werden? Wir erhalten dadurch für die Mn-Ionen eine gemischte Valenz aus  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ . Da das  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion allerdings nur 3 Elektronen in der  $d$ -Schale hat, die alle die  $t_{2g}$ -Zustände besetzen, ist  $\text{Mn}^{4+}$  kein Jahn-Teller Ion. Dadurch wird die kooperative Jahn-Teller Verzerrung gestört und mit zunehmender Dotierung der strukturelle Phasenübergang von 800 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei geringer Dotierung ist allerdings die Umgebung der  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen immer noch kooperativ verzerrt. Deshalb bleibt dem Oktaeder um das  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion keine andere Möglichkeit, als die Verzerrung zumindest teilweise zu übernehmen. Dementsprechend ist auch hier eine Energieverschiebung der  $d$ -Niveaus zu erwarten. Wir sehen also, dass in den dotierten Manganaten (wie in vielen

$d_{z^2-y^2}$  erhalten wir für  $\phi = +\frac{1}{3}$  bzw.  $\phi = -\frac{1}{3}$ . Wir sehen, dass wir die beiden Zustände  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  als die Basiszustände eines Pseudospins auffassen können.

<sup>37</sup>E. Müller-Hartmann, Einführung in die theoretische Festkörperphysik II: Ausgewählte Probleme aus der Theorie korrelierter Elektronensysteme, Vorlesung, Universität zu Köln, 1999.

anderen Übergangsmetalloxiden auch) ein komplexes Zusammenspiel von strukturellen, orbitalen und elektronischen Freiheitsgraden vorliegt. Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, dass auch die magnetischen Eigenschaften stark an diese Freiheitsgrade ankoppeln. Daraus resultiert eine sehr reichhaltige und komplexe Physik, die sich in einem sehr vielschichtigen Phasendiagramm manifestiert.

## 4.4 Grundlagen zur magnetischen Struktur

### 4.4.1 Experimentelle Beobachtungen

Für Manganate der Zusammensetzung  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$  mit einem Selten-Erd-Ion  $A$  und einem Erdalkali- oder auch Blei-Ion  $A'$  werden eine Vielzahl von magnetischen Phasen beobachtet. Undotiertes  $\text{LaMnO}_3$  zum Beispiel ist ein Antiferromagnet, bei dem ferromagnetisch geordnete Ebenen mit jeweils entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung aufeinander gestapelt sind. Dies ist in Abb. 4.15a illustriert. Neutronenstreuexperimente belegen, dass die magnetischen Momente in den ferromagnetisch geordneten Ebenen liegen.<sup>38,39,40</sup>

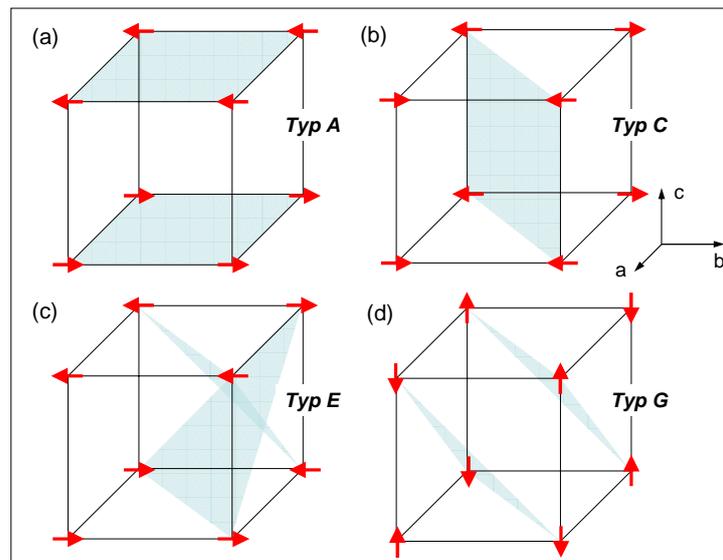


Abbildung 4.15: Prinzipielle mögliche antiferromagnetische Ordnungen von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : (a) Typ-A ( $\text{LaMnO}_3$ ), (b) Typ C, (c) Typ E und (d) Typ G ( $\text{SrMnO}_3$ ). Es sind auch Kombinationen der verschiedenen Anordnungen möglich, z.B. CE-Typ. Die Ebenen sollen die entgegengesetzt ausgerichteten ferromagnetischen Ebenen darstellen.

Bei einer Dotierung von  $\text{LaMnO}_3$  mit Strontium zeigt sich bei Stöchiometrien zwischen  $x \simeq 0.15$  und  $x \simeq 0.4$  unterhalb einer von der Dotierung  $x$  abhängigen Curie-Temperatur  $T_C$  Ferromagnetismus. Das reine  $\text{SrMnO}_3$  ordnet wieder antiferromagnetisch, hier sind jeweils benachbarte magnetische Momente entgegengesetzt orientiert (siehe Abb. 4.15d). Generell zeigen alle dotierten Manganate die Tendenz, einen magnetisch geordneten Grundzustand anzunehmen.

### Magnetisches Moment in ferromagnetischem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Bei einem ferromagnetischen Grundzustand der dotierten Manganate stellt man in Experimenten häufig fest, dass die Sättigungsmagnetisierung in etwa dem Spin-Moment der Mn-Ionen entspricht. Wir wollen in diesem Abschnitt kurz diskutieren, welche Bausteine einer Formel-einheit von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  einen Beitrag zum Magnetismus leisten. Das magnetische Moment

<sup>38</sup>F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard und A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **54**, 15149 (1996).

<sup>39</sup>Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng und R. L. Greene, Phys. Rev. B **55**, 14987 (1997).

<sup>40</sup>E. O. Wollan und W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).

$\mathbf{m}$  besteht im Allgemeinen aus einem *Bahnmoment* und einem *Spinmoment*:

$$\mathbf{m} = \mu_B (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) . \quad (4.4.1)$$

Hierbei ist  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $g_s$  der Spin- $g$ -Faktor. Da die  $\text{La}^{3+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in der Edelgaskonfiguration vorliegen, ist das von ihnen resultierende magnetische Moment gleich Null<sup>41</sup> und es bleibt nur ein kleiner diamagnetischer Beitrag.<sup>42</sup>

Bei den hier untersuchten Lanthan-Manganaten sind demnach die  $\text{Mn}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen mit ihren teilgefüllten  $3d$ -Schalen die Ursache für den Magnetismus.  $3d$ -Übergangsmetalle, zu denen auch das Mangan zählt, zeigen in kubischer Kristallumgebung die Besonderheit, dass die Erwartungswerte des Drehimpulses und damit des Bahnmoments gleich Null sind. Man sagt auch, das Bahnmoment sei "ausgelöscht" oder "gequencht".<sup>43</sup> Eine solche kubische Kristallsymmetrie ist bei Manganaten näherungsweise gegeben. Damit erwarten wir, dass das magnetische Moment nur noch vom Spin des Mangans herrührt und der Spin- $g$ -Faktor gleich zwei ist.<sup>44</sup> Substituieren wir La durch andere Lanthaniden, so müssen wir berücksichtigen, dass diese zusätzliche Elektronen in der  $f$ -Schale haben, die zu einem magnetischen Moment führen können. Dies ist z.B. bei Neodym ( $\text{Nd}^{3+}$ ) der Fall.

Den Einbau der Elektronen in die  $3d$ -Schale unter Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung und der Hundschen Austauschkopplung haben wir bereits in Abschnitt 4.3.1 diskutiert. Bei  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  liegt immer ein so genannter "High-Spin" Zustand vor, das heißt, die Elektronen werden alle mit parallelem Spin in die  $3d$ -Schale eingebaut.  $\text{Mn}^{3+}$  hat vier Elektronen mit  $s = \frac{1}{2}$ , also  $S(\text{Mn}^{3+}) = 2$ ;  $\text{Mn}^{4+}$  hat ein Elektron weniger, d.h.  $S(\text{Mn}^{4+}) = \frac{3}{2}$ . Zusammenfassend können wir festhalten, dass wir für ferromagnetisches  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  die Sättigungsmagnetisierung gut dadurch beschreiben können, indem wir lediglich die Spins der Mangan-Ionen betrachten (sofern keine  $4f$ -Momente vorhanden sind).

#### 4.4.2 Der Superaustausch

Bei der Diskussion der elektronischen Struktur von dotierten Manganaten und anderen Übergangsmetalloxiden in Abschnitt 4.3 haben wir die magnetischen Wechselwirkungen außer Acht gelassen. Diese Wechselwirkungen sind allerdings von großer Bedeutung, da sie für die in Experimenten beobachteten magnetischen Ordnungszustände verantwortlich sind. Wir wollen jetzt die relevanten magnetischen Wechselwirkungen in dotierten Manganaten diskutieren. Die dabei gemachten Überlegungen können größtenteils auch auf andere Übergangsmetalloxide übertragen werden. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Spins benachbarter Mangan-Ionen ist in der Regel sehr schwach und spielt keine Rolle. Dagegen sind Austauschprozesse von großer Bedeutung bezüglich der Realisierung eines langreichweitig geordneten magnetischen Grundzustandes. Bei solchen Prozessen können Elektronen (und die damit verbundenen Spins) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu Nachbarplätzen hüpfen und so die Gesamtenergie erniedrigen. Diese Prozesse werden in den folgenden Abschnitten näher

<sup>41</sup>K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1989, S. 206. Dies ist anschaulich verständlich: zu jedem Bahndrehimpuls  $l$  gibt es in einer Edelgasschale ein Pendant mit  $-l$ , so dass  $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{2l+1} \mathbf{l}_i = 0$ .

Ferner gibt es zu jedem Elektron mit Spin  $\frac{1}{2}$  eines mit Spin  $-\frac{1}{2}$ . Es sei noch angemerkt, dass durch Beimischung angeregter Zustände zum Grundzustand ein positiver Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität auftreten kann. Dieser ist unter dem Namen Van-Vleck-Paramagnetismus bekannt.

<sup>42</sup>Zahlenwerte siehe Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Aufl., Oldenbourg, München (1993), S. 458.

<sup>43</sup>siehe hierzu aber auch P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, Series in Modern Condensed Matter Physics, Vol. 5, World Scientific, Singapur, S. 137.

<sup>44</sup>Relativistische Korrekturen werden an dieser Stelle vernachlässigt.

beschrieben. in diesem Abschnitt wollen wir mit dem *Superaustausch* beginnen. 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.

### Austauschwechselwirkung zwischen nicht-entarteten 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, bei dem sich auf jedem Gitterplatz ein Elektron mit einem Spin  $\frac{1}{2}$  (Spinrichtung  $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ) befindet, das genau ein Niveau zur Verfügung hat. Dieses Elektron könnte z.B. das  $e_g$ -Elektron in  $\text{LaMnO}_3$  sein. Zur Beschreibung dieser Situation verwenden wir das so genannte *Hubbard-Modell*

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U . \quad (4.4.2)$$

Der erste Term des Hamilton-Operator beschreibt die kinetische Energie

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) . \quad (4.4.3)$$

Der Operator  $c_{i\sigma}$  vernichtet auf dem Platz  $i$  ein Teilchen mit Spin  $\sigma$  ( $\sigma$  entspricht  $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ),  $c_{j\sigma}^+$  erzeugt am Ort  $j$  ein Teilchen mit dem entsprechenden Spin. Insbesondere ändert  $\mathcal{H}_t$  den Spin nicht. Summiert wird über alle benachbarten Plätze  $\langle ij \rangle$  ( $i < j$ , ohne Mehrfachbesetzungen wegen des Pauli-Prinzips). Die Hüpfamplitude  $t > 0$  ist ein Maß für die kinetische Energie, die ein Elektron durch die Delokalisierung gewinnt.

Der zweite Term

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (4.4.4)$$

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

Für  $U \ll t$  beschreibt der Modell-Hamilton-Operator (4.4.2) einen metallischen Zustand

$$\mathcal{H}_t = \sum_k \epsilon_k c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad \text{mit} \quad \epsilon_k = -2t(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) . \quad (4.4.5)$$

Hierbei haben wir für die Banddispersion die einfachste Tight-Binding Näherung mit Hüpfen nur zwischen den nächsten Nachbarn in einem einfachen kubischen Gitter angenommen.

Für  $U \gg t$  dominiert der Beitrag  $\mathcal{H}_U$ . Ein Elektron, das zum Nachbarplatz hüpfert, 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. Dieser Zustand ist nicht metallisch, wir erhalten einen *Mott-Hubbard Isolator*. Da  $\mathcal{H}_U$  alleine aber keine Verknüpfung verschiedener Gitterplätze enthält, hängt die Energie des mit  $\mathcal{H}_U$  verbundenen Zustandes nicht von der Orientierung der einzelnen Spins zueinander ab. Wir würden also mit  $\mathcal{H}_U$  alleine keinen magnetischen Ordnungszustand erhalten.

Das ändert sich, wenn das Hüpfen zwischen den Gitterplätzen eingeschaltet wird. Die Teilchen können nun kinetische Energie gewinnen ( $\langle \mathcal{H}_t \rangle < 0$ ), müssen aber die potentielle Energie  $\langle \mathcal{H}_U \rangle$  aufbringen. Diese angeregten Zustände können wir nun so dem Grundzustand beimischen, 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  $t^2/U$ .<sup>45</sup>

Zusätzlich tritt eine Tendenz zu antiferromagnetischer Spinordnung auf. Dies können wir sofort durch folgende einfache Überlegung verstehen: Haben zwei Elektronen auf benachbarten Plätzen dieselbe Spin-Orientierung, so verbietet das Pauli-Prinzip ein Hüpfen. Haben sie dagegen entgegengesetzte Spinrichtungen, ist der Hüpfprozeß erlaubt. Dies ist in Abb. 4.16 am Beispiel zweier  $d_{z^2}$ -Orbitale illustriert.<sup>46</sup> Das Elektron hüpfert mit Matrixelement  $t$  zum Nachbarplatz und wieder zurück. Entsprechend Störungstheorie 2. Ordnung ist der Energiegewinn  $\Delta E = -2t^2/U$ . Der Beitrag  $\mathcal{H}_t$  in (4.4.2) kommt zweimal zum Tragen, wodurch wir  $t^2$  im Zähler erhalten. Im Nenner steht die Energie des virtuellen Zwischenzustandes und der Faktor 2 kommt dadurch zustande, dass das Elektron sowohl nach links als auch nach rechts hüpfen kann.<sup>47</sup> Als Ergebnis erhalten wir eine Bevorzugung des Zustandes mit antiparallelen Spins, also einen antiferromagnetischen Grundzustand. Wir können dies auch als eine effektive Austauschwechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = J_{\text{ex}} \sum \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad \text{mit} \quad J_{\text{ex}} = \frac{2t^2}{U} \quad (4.4.6)$$

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

### Austauschwechselwirkung 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

<sup>45</sup>siehe z.B. E. Müller-Hartmann, Überlegungen zur Theorie der Hochtemperatursupraleiter, in 19. IFF-Ferienkurs: Supraleitung und verwandte Quantenphänomene, Jülich, 1988, S. 28.1 ff.

<sup>46</sup>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.

<sup>47</sup>Der Energiegewinn des gerade beschriebenen Prozesses kann anschaulich wie folgt abgeschätzt werden: Im Ansatz  $|\Psi\rangle_\gamma \propto [c_i^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger + \gamma c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger] |0\rangle$  wird mit einer Amplitude  $\gamma$  der Zustand beigemischt, bei dem das Elektron vom Platz  $i$  zum Platz  $j$  gewechselt hat.  $|0\rangle$  ist der "Vakuumzustand", d.h. er repräsentiert das Gitter mit den zwei unbesetzten Plätzen  $i$  und  $j$ . Die Berechnung des Erwartungswerts von  $\mathcal{H}_t$  in diesem Zustand,  $\gamma \langle \Psi | \mathcal{H}_t | \Psi \rangle_\gamma$ , ergibt eine Absenkung der kinetischen Energie von der Größenordnung  $-\gamma t$ . Analog lässt sich der Zuwachs an potentieller Energie durch Bestimmung des Erwartungswerts von  $\mathcal{H}_U$  im Zustand  $|\Psi\rangle_\gamma$  bestimmen: Er ist von der Ordnung  $\gamma^2 U$ . Minimieren wir die Gesamtenergie als Funktion von  $\gamma$ , so ergibt sich ein Extremum bei  $\gamma \sim \frac{t}{U}$ , und die entsprechende Energieabsenkung ist von der Größenordnung  $\frac{t^2}{U}$ . Es sei noch bemerkt, dass eine Berechnung der Energieänderung in zweiter Ordnung, wie sie aus der Störungstheorie der Quantenmechanik bekannt ist, ein vergleichbares Resultat liefert.

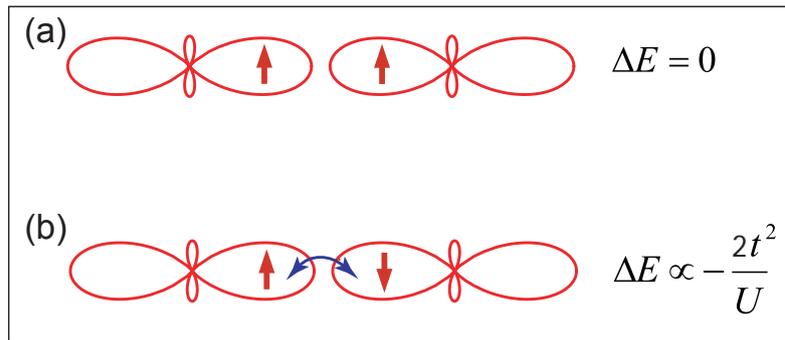


Abbildung 4.16: Schema zum Ein-Niveau-Superaustausch am Beispiel zweier zueinander gerichteter  $d_{z^2}$ -Orbitale: Die antiparallele Spinorientierung wird energetisch bevorzugt.

den Gitterplätzen Ionen mit mehreren, auch energetisch entarteten Niveaus sitzen (z.B. die  $e_g$ -Niveaus in  $\text{LaMnO}_3$  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 Einteilchenzustände einnehmen. In diesem Fall dürfen zwei Elektronen am selben Gitterplatz gleichen Spin haben, ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen. Für  $\text{LaMnO}_3$  sind in Abb. 4.17 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  $\mathcal{H}_i$  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 Abb. 4.17 bedeutet dies, dass das Elektron nicht in das schattierte Orbital hüpfen kann).

Wir wollen nun die in Abb. 4.17a – d gezeigten Fälle diskutieren: Im Fall (a) verbietet das Pauli-Prinzip einen Transfer des Elektrons, es ergibt sich demgemäß keine Energieänderung. Die Fälle (b) und (c) lassen sich analog zu dem bereits oben diskutierten Fall analysieren. Die zugehörige Energieabsenkung beträgt auch hier  $\sim \frac{2t^2}{U}$ . Interessant wird es nun im Fall (d). Hüpfte das Elektron von 'links' nach 'rechts', so muss es zwar die Coulombenergie  $U$  aufbringen, gewinnt aber gleichzeitig die Hundische Kopplungsenergie  $J_H$ , die in den Manganaten etwa 1.5 eV beträgt. Aufgrund der Hundischen Kopplungsenergie stellt Konfiguration (d) den energetisch günstigsten Zustand dar. Aus der Stellung der Spins im Bild (d) liest man insbesondere direkt ab, dass hier ferromagnetische Korrelationen der Spins benachbarter Mangan-Ionen vorliegen – im Gegensatz zum Ein-Niveau-Gitter. Gleichzeitig wird das Auftreten einer orbitalen Ordnung favorisiert. Beim Übertragen dieses Ergebnisses auf  $\text{LaMnO}_3$  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  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, so dass die Mangan-Spins primär nicht direkt miteinander wechselwirken können. Stattdessen gibt es eine Wechselwirkung über das diamagnetische Ion. Auf diese Feinheiten werden wir in Abschnitt 4.4.3 zu sprechen kommen.

Wir können aus der Energiedifferenz der antiparallelen (b,c) und der parallelen (d) Spinausrichtung entsprechend (4.4.6) eine effektive Austauschkonstante  $J_{\text{ex}}$  bestimmen. Wir erhalten

$$J_{\text{ex}} \simeq \frac{2t^2}{U} - \frac{2t^2}{U - J_H} = \frac{2t^2 J_H}{U^2 - J_H U} \simeq \frac{2t^2}{U} \frac{J_H}{U}. \quad (4.4.7)$$

Hierbei haben wir berücksichtigt, dass üblicherweise  $U \gg J_H$  gilt. Wir sehen, dass wir einen

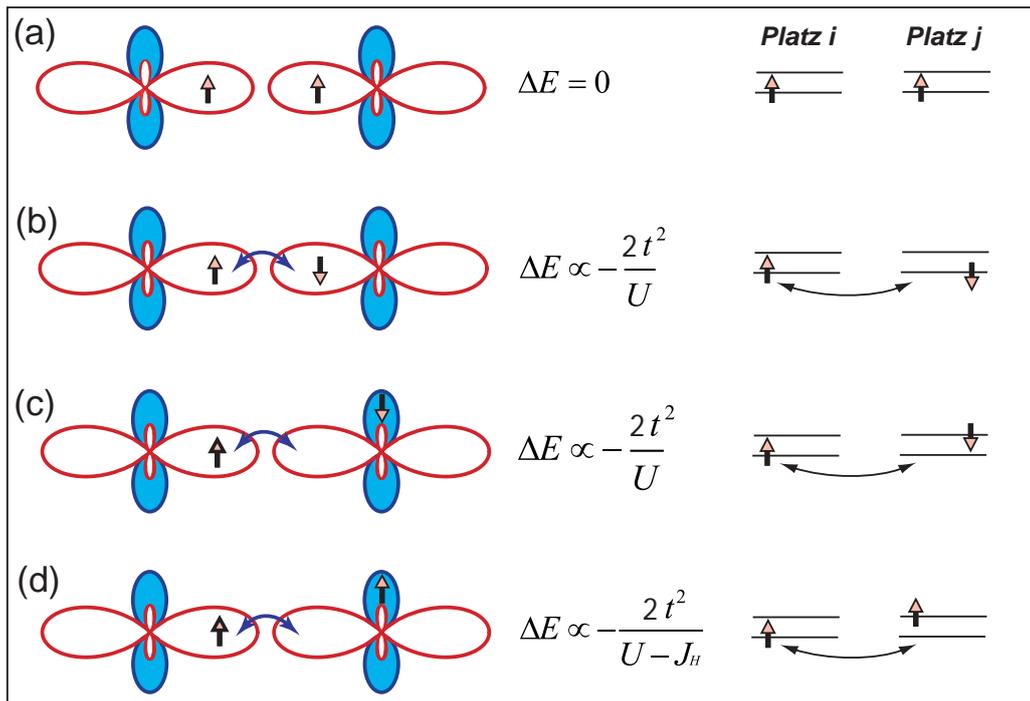


Abbildung 4.17: Superaustausch im Fall zweifacher Entartung unter Berücksichtigung von Hundscher Kopplung am Beispiel von aufeinander gerichteten  $d_{z^2}$ -Orbitalen und dazu orthogonalen  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen (schattiert; der Teil des Orbitals senkrecht zur Zeichenebene ist nicht gezeigt). Die günstigste Anordnung führt zu ferromagnetischen Korrelationen (nach D. I. Khomskii und G. A. Sawatzky, Sol. State. Comm. 102, 87 (1997)).

ferromagnetischen Austausch erhalten, der aber wegen  $J_H/U \ll 1$  relativ schwach ist.

#### 4.4.3 Vertiefungsthema: Ladungstransfer- und Mott-Hubbard-Isolatoren

In unserer bisherigen, idealisierten Diskussion haben wir angenommen, dass das Hüpfen der Elektronen von Platz zu Platz direkt erfolgt. Dies ist aber in realen Übergangsmetalloxiden wie dem  $\text{LaMnO}_3$  nicht der Fall. Das Hüpfen der Elektronen zwischen den Mn-Plätzen erfolgt hier über das dazwischen liegende Sauerstoff-Ion. In vielen Fällen ist dieses Detail allerdings nicht sehr wichtig. Wir können einfach sagen, dass benachbarte Ionen (z.B.  $\text{Mn}^{3+}$ -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 dazwischen liegende 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. Das Hüpfen  $t$  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 (4.4.2) die kompliziertere Form

$$\mathcal{H} = \sum \epsilon_d d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \epsilon_p p_{j\sigma}^+ p_{j\sigma} + t_{pd}(d_{i\sigma}^+ p_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U n_{d_i\uparrow} n_{d_i\downarrow} \quad (4.4.8)$$

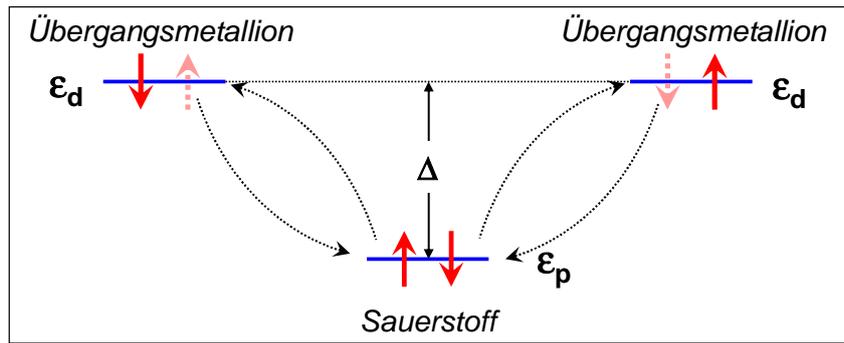


Abbildung 4.18: Virtuelle Hüpfprozesse von Sauerstoff  $2p$ -Elektronen zu den benachbarten Übergangsmetallionen. Die Hüpfprozesse führen zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Übergangsmetallionen. Der virtuelle Zwischenzustand ist als gestrichelter Pfeil gezeichnet.

an. Hierbei sind die Operatoren  $d_i^+$  und  $d_i$  bzw.  $p_i^+$  und  $p_i$  die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Elektron am Ort des Übergangsmetallions bzw. am Sauerstoffplatz,  $\epsilon_d$  und  $\epsilon_p$  sind die Energien der  $3d$ - und der  $2p$ -Zustände und  $t_{pd}$  beschreibt die Hüpfamplitude zwischen den  $d$ - und den  $p$ -Orbitalen. 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 den Energieabstand  $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$  die **Ladungstransfer-Energie** (siehe Abb. 4.18).

Abhängig vom Verhältnis  $\Delta/U$  können wir zwei Fälle unterscheiden:

1.  $\Delta/U \gg 1$ , **Mott-Hubbard Isolator**:

Liegen die  $2p$ -Orbitale sehr tief, wird  $\Delta \gg U$  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. 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  $t_{dd} = t = t_{pd}^2/\Delta$  einführen, das wir dann in unserem einfacheren Hamilton-Operator (4.4.3) verwenden können. Wir sehen, dass unsere obige vereinfachte Betrachtung für den Fall  $\Delta/U \gg 1$  eine gute Näherung war.

2.  $\Delta/U \ll 1$ , **Ladungstransfer-Isolator**:

Liegen die  $2p$ -Orbitale dagegen nahe bei den  $3d$ -Niveaus, wird  $\Delta < U$  und der niedrigste Ladungsanregungszustand ist derjenige, bei dem ein Elektron aus einem  $2p$ -Niveau des Sauerstoffs in ein  $3d$ -Niveau der benachbarten Übergangsmetallions transferiert wird. Wir erhalten dadurch ein "Loch" am Sauerstoffplatz (Liganden). Für ein Elektron pro Übergangsmetallion und  $\Delta/t \gg 1$  erhalten wir wiederum einen isolierenden Grundzustand, den wir als Ladungstransfer-Isolator bezeichnen. Im einfachsten Fall ist der Zustand antiferromagnetisch, wobei die effektive Austauschkopplung nicht mehr durch (4.4.6) sondern durch

$$J_{\text{ex}} = \frac{2(t_{pd}^2/\Delta)^2}{2\Delta + U_{pp}} = \frac{2t_{\text{eff}}^2}{2\Delta + U_{pp}} \quad (4.4.9)$$

gegeben ist (siehe hierzu Abb.4.18). Wir müssen hier die effektive Hüpfamplituden  $t_{pd}^2/\Delta$  verwenden und die Energie  $(2\Delta + U_{pp})$  des virtuellen Zwischenzustandes verwenden,

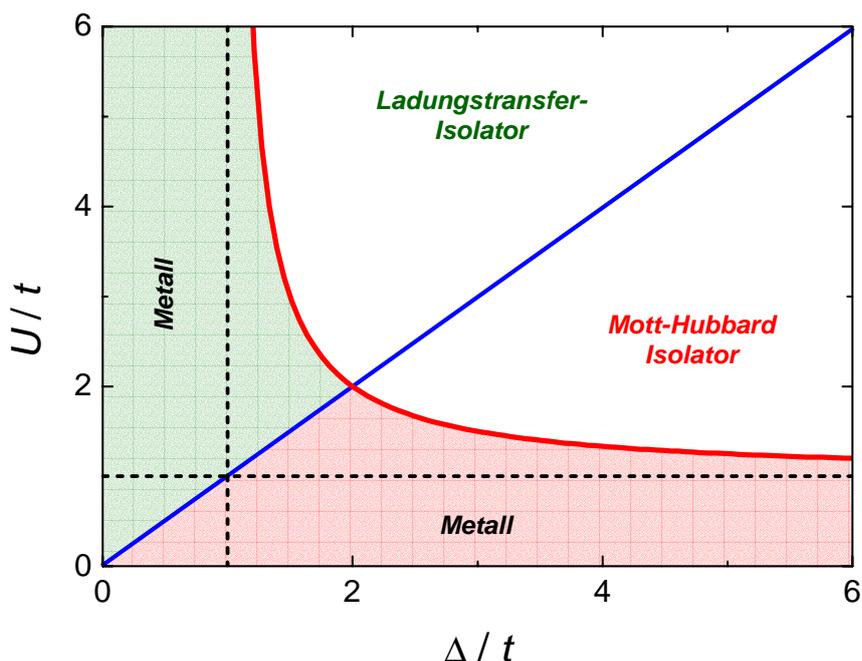


Abbildung 4.19: Zaanen–Sawatzky–Allen Phasendiagramm mit den Parameterbereichen für einen Mott-Hubbard Isolator ( $\Delta/U > 1$ ) und einen Ladungstransfer-Isolator ( $\Delta/U < 1$ ).

wobei bei  $U_{pp}$  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**<sup>48</sup> das in Abb. 4.19 gezeigte Phasendiagramm gezeichnet werden.

#### 4.4.4 Die Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln

Bei der Diskussion der magnetischen Austauschwechselwirkung haben wir in Abschnitt 4.4.2 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 Anderson**<sup>49,50</sup> haben einfache Regeln formuliert, mit denen die magnetische Austauschwechselwirkung in den meisten Fällen richtig vorhergesagt werden kann. Wir wollen deshalb die **Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) Regeln** kurz vorstellen und ihren physikalischen Hintergrund diskutieren.

<sup>48</sup>J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).

<sup>49</sup>siehe hierzu J.B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience Publishers, New York (1963).

<sup>50</sup>K. I. Kugel und D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25**(4), 231 (1982)

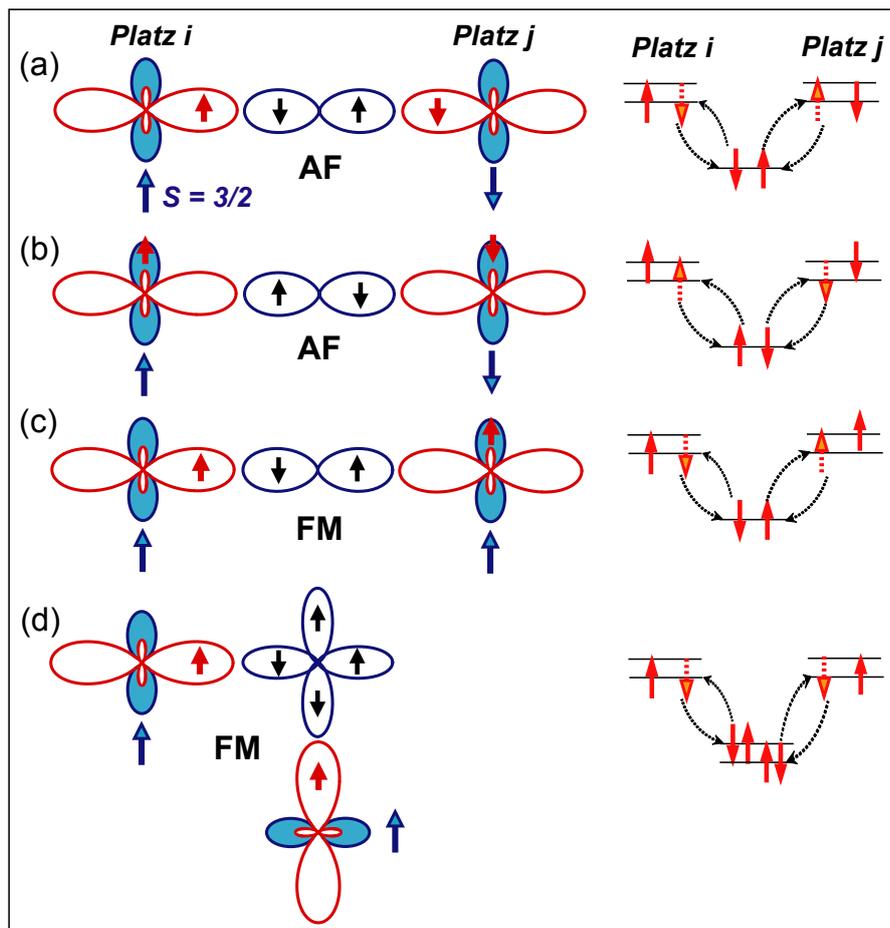


Abbildung 4.20: Zur Veranschaulichung der Goodenough–Kanamori–Anderson Regeln sind die  $d_{x^2-y^2}$ - (schattiert) und  $d_{z^2}$ -Orbitale (links und rechts) sowie die  $p_z$ -Orbitale (Mitte) einer Mangan-Sauerstoff-Mangan-Bindung gezeigt. Die kleinen Pfeile in den Orbitalen stellen die itineranten Elektronen dar, die größeren Pfeile symbolisieren den Rumpfspin  $S = 3/2$  der drei nicht gezeigten  $t_{2g}$ -Orbitale. Je nach Besetzung ergeben sich ferromagnetische (FM) bzw. antiferromagnetische (AF) Korrelationen (siehe Text).

Wir werden die GKA-Regeln am Beispiel von  $\text{LaMnO}_3$  diskutieren. Wir haben gesehen, dass der  $dd$ -Überlapp über die  $p$ -Elektronen des Sauerstoff-Liganden geschieht. Wir müssen deshalb die Geometrie der relevanten Orbitale berücksichtigen. Dies ist in Abb. 4.20 schematisch gezeigt. Das  $p$ -Orbital des Sauerstoffs ist mit zwei Elektronen gefüllt. Die Konfiguration beim Mangan ist etwas komplizierter: drei Elektronen besetzen die  $t_{2g}$ -Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  und bilden den so genannten „Rumpfspin“  $S = \frac{3}{2}$ . Das heißt, diese Elektronen bleiben stets am Manganplatz und bilden einen lokalen Spin. Das vierte Elektron besetzt das durch den Jahn-Teller Effekt energetisch günstigste  $e_g$ -Orbital (bei elongierten Oktaedern das  $d_{z^2}$ -Orbital) und kann hüpfen. Die größeren Pfeile an den Orbitalen in Abb. 4.20 stellen den Rumpfspin der drei  $t_{2g}$ -Elektronen dar. In diesem Beispiel zeigen die  $d_{z^2}$ -Orbitale auf das Sauerstoff-Ion. Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, wie diese Orbitale besetzt sein können. Diese werden uns zu den drei GKA-Regeln führen:

### 1. Erste GKA-Regel:

*Der  $180^\circ$ -Austausch zwischen gefüllten oder leeren Orbitalen ist stark und antiferromagnetisch.*

Diese Regel ist in Abb. 4.20a 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  $180^\circ$ -Austausch zwischen halb gefüllten Orbitalen). Wenn die Elektronen in den beiden Mangan-Sauerstoff-Bindungen wie im Ein-Niveau-Gitter hüpfen, so stellen sich die itineranten Spins der benachbarten Mangan-Ionen in den  $d_{z^2}$ -Orbitalen antiparallel. Wegen der starken intraatomaren Hund'schen Kopplung müssen die Rumpfspins parallel zu den jeweiligen itineranten Spins stehen: die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Mangan-Plätze ist also antiferromagnetisch.

## 2. Zweite GKA-Regel:

*Der  $180^\circ$ -Austausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital ist schwach und ferromagnetisch.*

Diese Regel ist in Abb. 4.20c 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 Hund'schen 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 4.4.2 diskutierten Austausch zwischen zweifach entarteten Niveaus, wobei die effektive Austauschkonstante (4.4.7) klein ist.

## 3. Dritte GKA-Regel:

*Der  $90^\circ$ -Austausch zwischen gefüllten Orbitalen ist schwach und ferromagnetisch.*

Abb. 4.20d zeigt den  $90^\circ$ -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 Hund'schen 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:

$$\begin{aligned} J_{\text{ex}} &\simeq -\frac{2t_{pd}^4}{\Delta^2} \left( \frac{1}{2\Delta + U_p - J_H} - \frac{1}{2\Delta + U_p} \right) \\ &\simeq -\frac{t_{pd}^4}{\Delta^2(2\Delta + U_p)} \frac{J_H}{(2\Delta + U_p)}. \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

Mit den bisherigen Überlegungen können wir nun die magnetische Ordnung von  $\text{LaMnO}_3$  erklären, wenn wir die in Abb. 4.21 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

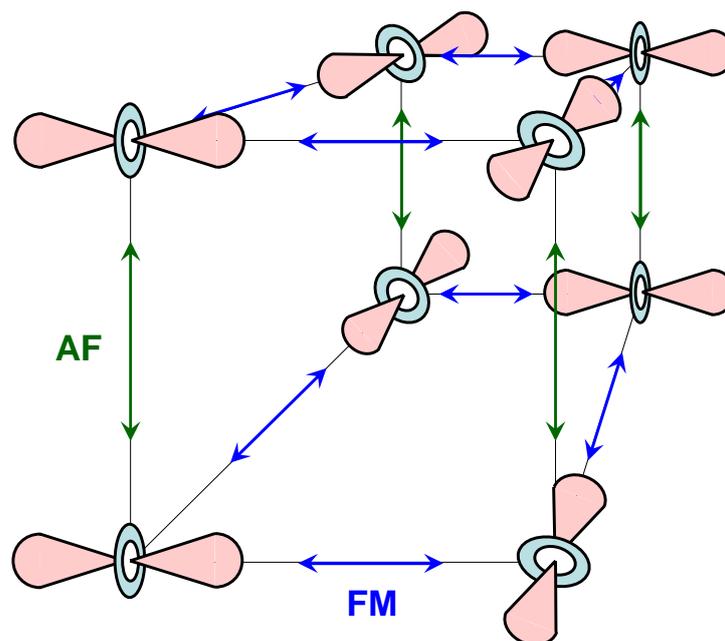


Abbildung 4.21: Orbitale Ordnung in  $\text{LaMnO}_3$ . Es sind nur die besetzten  $3d_{z^2}$ -Orbitale gezeigt. Die auf diesen senkrecht stehenden  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

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 **Sawatzky**<sup>51</sup> wird gezeigt, dass sich der ferromagnetische Austausch in den Ebenen nur deshalb behaupten kann, weil die Ionen einen Rumpfs핀  $S = \frac{3}{2}$  und eine starke Hundsche Kopplung haben. Über die Richtung der magnetischen Momente relativ zu den Ebenen lässt sich aus diesen Überlegungen nichts extrahieren.

Offenbar hat  $\text{LaMnO}_3$  eine gewisse Tendenz zu ferromagnetischer Ordnung. Dies wird experimentell dadurch untermauert, dass bei einer geringfügig nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung bereits Ferromagnetismus auftritt.<sup>52,53,54,55</sup>

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 Abb. 4.21. 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 ein Kugel enthält. Das ist aber nicht erfüllbar.

Abschließend kann auch noch die magnetische Struktur von  $\text{SrMnO}_3$ , das ausschließlich

<sup>51</sup>D. I. Khomskii und G. A. Sawatzky, Sol. State. Comm. **102**, 87 (1997).

<sup>52</sup>siehe z.B. A. Arulraj, R. Mahesh, G. N. Subbanna, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri und C. N. R. Rao, J. Solid State Chem. **127**, 87 (1996).

<sup>53</sup>B. C. Hauback, H. Fjellvag und N. Sakai, J. Solid State Chem. **124**, 43 (1996).

<sup>54</sup>L. Ranno, M. Viret, A. Mari, R. M. Thomas und J. M. D. Coey, J. Phys.: Condens. Matter **8**, L33 (1996).

<sup>55</sup>C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. de Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff und S-W. Cheong, Phys. Rev. B **56**, 8902 (1997).

Mn<sup>4+</sup>-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 die in Abb. 4.15d gezeigte magnetische Ordnung.

#### 4.4.5 Der Doppelaustausch

In den vorherigen Abschnitten haben wir Isolatoren beschrieben, bei denen Elektronen sich nicht frei im Kristall bewegen können, 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 Ersetzen von La<sup>3+</sup>-Ionen durch Sr<sup>2+</sup> in LaMnO<sub>3</sub> 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** und **de Gennes** haben gezeigt,<sup>56,57,58</sup> dass in LaMnO<sub>3</sub> durch Dotierung mit Löchern ferromagnetische, metallische Eigenschaften erreicht werden können. Die dabei neu auftretende Austausch-Wechselwirkung heißt „*Doppelaustausch*“. Sie wird im Folgenden skizziert (vergleiche auch Abschnitt 2.1.6).

In Abb. 4.22a sehen wir ein Mn<sup>3+</sup>-Ion mit einem Rumpfspin  $S = \frac{3}{2}$  (großer Pfeil) aufgrund der drei lokalisierten  $t_{2g}$ -Elektronen und einem itineranten  $e_g$ -Elektron in einem  $d_{z^2}$ -Orbital (kleiner Pfeil), das über ein Sauerstoff  $p$ -Orbital mit einem Mn<sup>4+</sup>-Ion, ebenfalls mit einem Rumpfspin  $S = \frac{3}{2}$ , verknüpft ist. Diese Situation hat auf den ersten Blick gewisse Ähnlichkeit zu derjenigen in Abbildung 4.20c. Dort haben die Mangan-Ionen jedoch immer gleiche Wertigkeit gehabt. In Abb. 4.22 hingegen findet der Austausch zwischen zwei Ionen unterschiedlicher Wertigkeit statt. Das Elektron im  $d_{z^2}$ -Orbital des Mn<sup>3+</sup>-Ions kann über das diamagnetische Sauerstoff-Ion hinweg auf den entsprechenden leeren Platz des Mn<sup>4+</sup>-Ions wechseln (Abb. 4.22a), ohne dass eine 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<sup>4+</sup>-Ions nicht auf. Insbesondere haben die Zustände (a) und (b) die gleiche Energie. Dieser Austauschprozess heißt – aus historischen Gründen – Doppelaustausch (engl. „double exchange“).

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. Es ist also keine Energie zur Überwindung der starken Hundschen Kopplung notwendig. Umgekehrt muss bei nicht paralleler Stellung der Nachbarspins 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.

Das Doppelaustauschmodell ist das erste Modell, mit dem der eingangs erwähnte kolossale Magnetwiderstand, also die starke Abnahme des elektrischen Widerstands in einem Magnetfeld, beschrieben worden ist: ein äußeres Magnetfeld richtet die Spins parallel aus und ermöglicht so eine erhöhte Leitfähigkeit. Die Ausrichtung der Spins ist nahe der Curie-Temperatur besonders einfach, weshalb hier der größte magnetoresistive Effekt gemessen

<sup>56</sup>C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951),

<sup>57</sup>P. W. Anderson und H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).

<sup>58</sup>P. G. Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

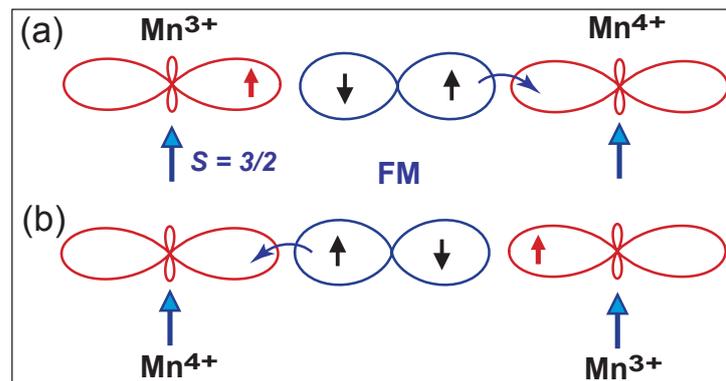


Abbildung 4.22: Skizze zum Doppelaustausch.

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  $\theta_{ij}$  des Spins am Platz  $i$  relativ zum lokalen Rumpfspin der  $t_{2g}$ -Elektronen am Platz  $j$  ist. Das Hüpfmatrixelement  $t_{ij}$  geht dadurch in ein effektives Hüpfmatrixelement

$$t_{ij} \rightarrow t_{\text{eff}} = t \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \quad (4.4.11)$$

über. Die effektive Hüpfamplitude ist maximal für parallele Spinorientierung und verschwindet für antiparallele Ausrichtung. Berücksichtigen wir noch die Hundsche Kopplung, so erhalten wir den Doppelaustausch-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{DE}} = - \sum_{\langle ij \rangle} t \cos \frac{\theta_{ij}}{2} c_i^\dagger c_j + J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (4.4.12)$$

wobei  $c_i^\dagger$  bzw.  $c_j$  jeweils ein Elektron/Loch am Platz  $i$  bzw.  $j$  erzeugen bzw. vernichten.

Setzen wir die einfache Banddispersion (4.4.5) voraus und nehmen ferner an, dass die wenigen Elektronen/Löcher sich nahe am Bandminimum bei  $\epsilon_{\text{min}} = -6t_{\text{eff}}$  aufhalten, so erhalten wir in quasiklassischer Näherung die Energie pro Gitterplatz zu

$$E(\theta) = J_H S^2 \cos \theta - 6tx \cos \frac{\theta}{2}. \quad (4.4.13)$$

Hierbei gibt die Dotierung  $x \ll 1$  an, wie viele Löcher/Elektronen pro Gitterplatz vorhanden sind. Minimieren wir diese Energie hinsichtlich  $\theta$ , so erhalten wir

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{3}{2} \frac{t}{J_H S^2} x. \quad (4.4.14)$$

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

$$x > x_c = \frac{2 J_H S^2}{3 t} \quad (4.4.15)$$

erhalten wir schließlich eine ferromagnetische Spinausrichtung.

**Kagan, Khomskii und Mostovoy**<sup>59</sup> haben auf einen gefährlichen Aspekt der eben durchgeführten klassischen Beschreibung hingewiesen. Berechnen wir mit (4.4.13) unter Benutzung von (4.4.14) die minimale Gesamtenergie des räumlich homogenen verkanteten Zustandes, so erhalten wir

$$E(x) = -J_H S^2 - \frac{9}{2} \frac{t^2}{J_H S^2 t} x^2. \quad (4.4.16)$$

In diesem Zustand ist die Kompressibilität  $\sim d^2E/dx^2 < 0$ . 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.<sup>60,61</sup>

### Vertiefungsthema: Orbitale Polaronen

Wir wollen jetzt diskutieren, welche Auswirkungen der Einbau eines Lochs in eine orbitale Struktur, wie sie in Abb. 4.21 gezeigt ist, hat.<sup>62</sup> 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  $\text{Mn}^{4+}$ -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  $\text{Mn}^{4+}$ -Ions weiterhin zu einer ferromagnetischen Stellung innerhalb der Ebene. Lediglich bei der Bindung zum hinteren Nachbarn gibt es eine Änderung. Zuerst hat ein halbgefülltes  $d_{z^2}$ -Orbital auf ein leeres  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital gezeigt und so eine ferromagnetische Korrelation bewirkt. Nach Entfernen des Elektrons aus dem  $d_{z^2}$ -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  $\text{Mn}^{3+}$ -Rumpfspins Energie gewonnen. Es lässt sich also nicht mehr, wie im Fall des undotierten  $\text{LaMnO}_3$ , eindeutig sagen, wie die Spinstruktur des  $\text{Mn}^{3+}$ -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  $\text{LaMnO}_3$  ungeänderte Spinstruktur ergeben.

<sup>59</sup>M. Kagan, D. Khomskii, M. Mostovoy, Eur. Phys. J. **B 12**, 217 (1999).

<sup>60</sup>S. von Molnar, J.M.D. Coey, Current Opinion in Solid State and Materials Science **3**, 171 (1998).

<sup>61</sup>A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).

<sup>62</sup>Es reicht dabei aus, nur einen solchen Würfel zu betrachten. Die fehlenden Bindungen ergeben sich durch entsprechende periodische Fortsetzung des Gitters.

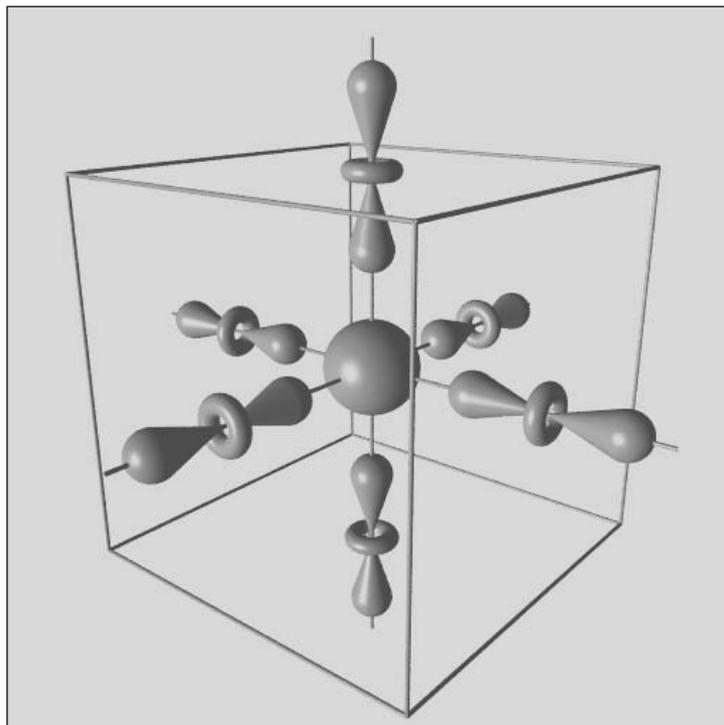


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung eines orbitalen Polarons (aus R. Kilian und G. Khaliullin, Phys. Rev. B **60**, 13458 (1999)).

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, bei denen deren besetztes Orbital zum Loch zeigt.<sup>63</sup> Als Grenzfall kann ein „*orbitales Polaron*“ entstehen, wie es Abb. 4.23 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.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass in den bisherigen Erläuterungen massive Vereinfachungen vorgenommen worden sind. Gitterverzerrungen durch Bindungslängenfehlانpassung 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  $180^\circ$ . Kleinere Bindungswinkel bedeuten geringeren Überlapp der Orbitale und damit schwächeren magnetischen Austausch. Ein vierwertiges Mangan-Ion zieht darüber hinaus durch Coulombwechselwirkung 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. Abschnitt 4.3). 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

<sup>63</sup>R. Kilian und G. Khaliullin, Phys. Rev. B **60**, 13458 (1999).

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.

### Polaronen:

In Abb. 4.23 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.

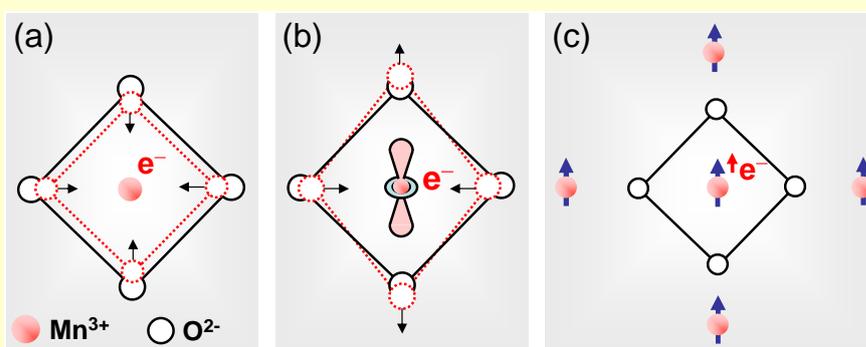


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung von (a) dielektrischen, (b) Jahn-Teller und (c) Spin-Polaronen.

In Abb. 4.24 sind weitere Beispiele für Polaronen gezeigt, und zwar dielektrische Polaronen, Jahn-Teller-Polaronen und Spin-Polaronen. Diese Polaronen können als Ladungsträger, die von einer Gitterverzerrung, einer Jahn-Teller-Verzerrung oder einer Spin-Polarisation umgeben sind, betrachtet werden. In den Manganaten treten mehrere Polaronen gemeinsam auf. Zum Beispiel ist ein Loch auf einem  $\text{Mn}^{4+}$ -Platz von einer gleichförmigen strukturellen Verzerrung umgeben, da der Ionenradius von  $\text{Mn}^{4+}$  kleiner ist als der von  $\text{Mn}^{3+}$  (dielektrisches Polaron). Ferner richten sich zur Optimierung des Doppelaustausches die benachbarten  $3d_{z^2}$ -Orbitale auf das  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion aus (orbitales Polaron). Schließlich resultiert der Doppelaustausch in einer parallelen Spin-Ausrichtung der Spins am  $\text{Mn}^{4+}$ -Platz und den benachbarten  $\text{Mn}^{3+}$ -Plätzen. Dadurch entsteht ein magnetisches oder Spin-Polaron. Schließlich ist mit der Ausrichtung der  $3d_{z^2}$ -Orbitale auf den  $\text{Mn}^{3+}$ -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  $^{16}\text{O}$  durch  $^{18}\text{O}$  verschiebt sich die Curie-Temperatur von  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  um 21 K.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>G. Zhao, K. Conder, K. A. Müller, Nature 381, 676 (1996).

### Vertiefungsthema:

#### Grenzen des Doppelaustauschmodells

Nach dem Doppelaustauschmodell bedingen sich ferromagnetische Spinorientierung und gute elektrische Leitfähigkeit. Ein Blick auf die Phasendiagramme in Abb. 4.25 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  $A_{0.7}A'_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Nd, La, Y}$ ;  $A' = \text{Ba, Sr}$ ) 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  $^{16}\text{O}$  durch  $^{18}\text{O}$  um über 20 K.<sup>64</sup> 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.<sup>65</sup> Daraufhin sind Versuche unternommen worden, diese Diskrepanzen durch Berücksichtigung einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung, insbesondere mittels des Jahn-Teller-Effektes, zu beseitigen.<sup>66,67,68</sup> 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 biaxialer Verspannungen durch Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat erklären.<sup>69,70</sup> Eine biaxiale Verspannung führt zu einer tetragonalen Verzerrung der quasi-kubischen Einheitszelle, was im Prinzip einer Jahn-Teller artigen Verzerrung entspricht.

In undotiertem  $\text{LaMnO}_3$  liegen nur  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen, also nur Jahn-Teller Ionen vor. Die Jahn-Teller artigen Verzerrungen ordnen makroskopisch (kooperativer Jahn-Teller-Effekt) und führen zu der in Abb. 4.21 gezeigten Ordnung. Dotieren wir  $\text{LaMnO}_3$  mit zweiwertigen Erdalkalitionen, so erhalten wir ein gemischt-valentes System  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , wobei die  $\text{Mn}^{4+}$ -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 Abb. 4.24), 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

<sup>64</sup>Guo-meng Zhao, K. Conder, H. Keller und K. A. Müller, *Nature* **381**, 676 (1996).

<sup>65</sup>A. J. Millis, P. B. Littlewood und B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).

<sup>66</sup>A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **53**, 8434 (1996).

<sup>67</sup>Jun Zhang, A. R. Bishop und H. Röder, *Phys. Rev. B* **53**, R8840 (1996)

<sup>68</sup>A. J. Millis, B. I. Shraiman und R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).

<sup>69</sup>Yafeng Lu, J. Klein, C. Höfener, B. Wiedenhorst, J. B. Philipp, F. Herbstritt, L. Alff, and R. Gross, *Phys. Rev B* **62**, 15806 (2000).

<sup>70</sup>J. Klein, J. B. Philipp, G. Carbone, A. Vigliante, L. Alff, R. Gross, *Phys. Rev. B* **66**, 052414 (2002).

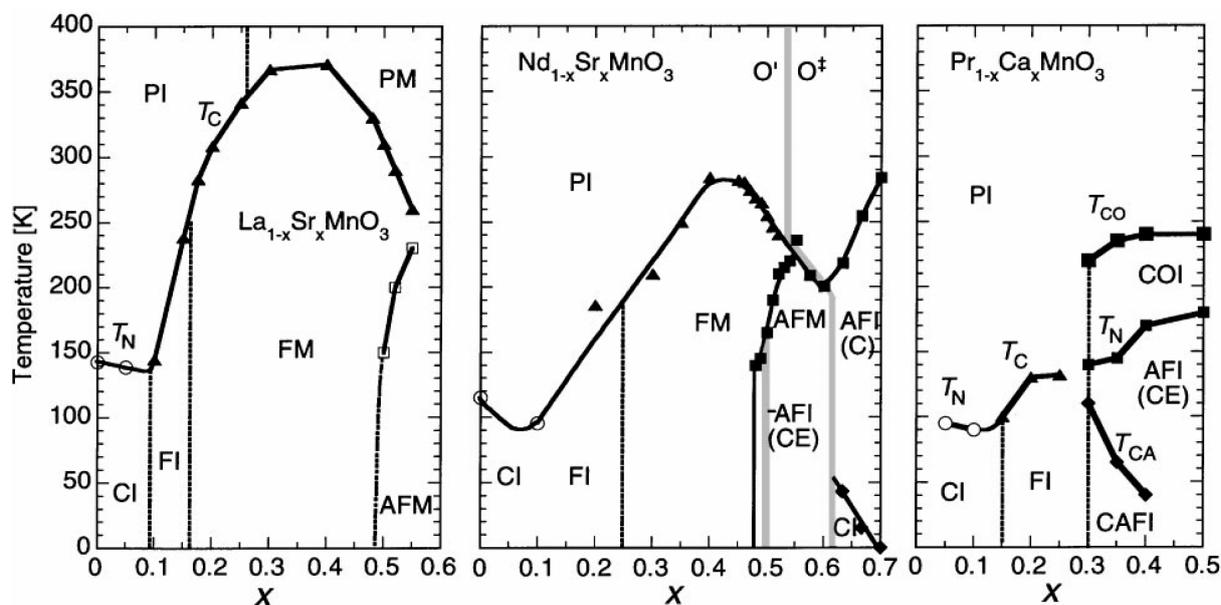


Abbildung 4.25: Magnetische und elektronische Phasendiagramme von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (links),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Mitte) und  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (rechts): Bei hohen Temperaturen sind die Manganate paramagnetisch (P), bei tiefen Temperaturen 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) (nach Y. Tokura und Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999)).

(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 Abb. 4.24 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 Phasenseparation<sup>71,72,73,74</sup> modellieren einige Autoren den elektrischen Transport in dieser Substanzklasse mit einem perkolativen Prozess.

<sup>71</sup>S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa und E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **80**,845 (1998).

<sup>72</sup>E. L. Nagaev, Physics-Uspekhi **39**, 781 (1996).

<sup>73</sup>E. L. Nagaev, phys. stat. sol. (b) **186**, 9 (1994).

<sup>74</sup>E. L. Nagaev, Phys. Rev. B **58**, 816 (1998).

Die Resultate aus Experimenten, die 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 Grundzustände empfindlich von Details der Modellierung abhängen können. 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.

## 4.5 Elektrische Transporteigenschaften

Zur Beschreibung der elektrischen Transporteigenschaften der dotierten Manganate wurde eine Vielzahl von Modellen vorgeschlagen, die wir hier nicht alle ausführlich diskutieren wollen.<sup>75</sup> Die zentrale Zielsetzung aller Modelle ist die Erklärung der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstands der dotierten Manganate. Die meisten der auf dem Doppelaustauschmodell basierenden Modelle<sup>76,77,78,79</sup> konnten allerdings nicht den scharfen Abfall des spezifischen Widerstands unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  im Nullfeld sowie die starke Reduktion des Widerstands durch Anlegen eines Magnetfeldes in der Nähe von  $T_C$  erklären. In zahlreichen Experimenten wurde ferner beobachtet, dass die Abnahme des spezifischen Widerstands im ferromagnetischen bzw. paramagnetischen Bereich mit der Magnetisierung  $M$  bzw. mit  $M^2$  skaliert. Es wurden deshalb mehrere phänomenologische Modelle entwickelt, um diese experimentellen Beobachtungen zu beschreiben.<sup>80,81</sup> In diesen phänomenologischen Modellen wurde im Wesentlichen versucht, den gemessenen spezifischen Widerstand  $\rho(H, T)$  mit der Magnetisierung  $M(H, T)$  zu skalieren. Eine detailliertere Analyse der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Manganaten basierend auf dem Doppelaustauschmodell wurde von **Millis et al.** durchgeführt. Er erweiterte das Doppelaustauschmodell, um polaronische Effekte zu berücksichtigen.<sup>82,83,84,85</sup>

### 4.5.1 Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Wir wollen hier kurz auf die elektrischen Transporteigenschaften in dem Dotierungsbereich eingehen, in dem mit sinkender Temperatur ein Übergang von einem paramagnetischen Isolator zu einem ferromagnetischen Metall stattfindet. Der magnetische Charakter des Metall-Isolator-Übergangs in den dotierten Manganaten und die Tatsache, dass oberhalb von  $T_C$  eine Hüpfleitfähigkeit beobachtet wird, erfordern eine Modellvorstellung, die beide experimentellen Tatsachen miteinander verknüpft. Eine solche Modellvorstellung wurde von **Viret et al.**<sup>86,87</sup> sowie von **Wagner et al.** vorgeschlagen.<sup>88</sup> Die Zielsetzung war, das unterschiedliche Skalierungsverhalten des CMR-Effekts ( $\propto M$  im ferromagnetischen und  $\propto M^2$  im paramagnetischen Bereich) im Rahmen eines einheitlichen Modells zu beschreiben. Gelingt dies, so würde das bedeuten, dass es keinen intrinsischen Unterschied zwischen dem quasi-metallischen Transportmechanismus unterhalb von  $T_C$  und dem halbleitenden Transportverhalten oberhalb von  $T_C$  gibt.

Wir wollen nun das unterschiedliche Transportverhalten in der ferromagnetischen und paramagnetischen Phase mit Hilfe des von **Wagner et al.** vorgeschlagenen spinabhängigen

<sup>75</sup>Für eine Zusammenfassung siehe J.M.D. Coey, M. Viret, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).

<sup>76</sup>C.W. Searle, S.T. Wang, Can. J. Phys. **48**, 2023 (1970).

<sup>77</sup>T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. **22**, 227 (1959).

<sup>78</sup>K. Kubo, N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21 (1972).

<sup>79</sup>N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3214 (1997).

<sup>80</sup>M.F. Hundley et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 860 (1995).

<sup>81</sup>G.J. Snyder et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 4254 (1996).

<sup>82</sup>A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).

<sup>83</sup>A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).

<sup>84</sup>A.J. Millis, Phys. Rev. **B 53**, 8434 (1996).

<sup>85</sup>A.J. Millis, R. Mueller, B.I. Shraiman, Phys. Rev. **B 54**, 5405 (1996); Phys. Rev. **B 54**, 5389 (1996).

<sup>86</sup>M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, Phys. Rev. **B 55**, 8067 (1997).

<sup>87</sup>M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. **81**, (1997).

<sup>88</sup>P. Wagner, I. Gordon, L. Trappeniers, J. Vanacken, F. Herlach, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, Phys. Rev. Lett. **81**, 3980 (1998).

Hüpfmodells erklären. Wir gehen dabei von der Beobachtung aus, dass die Ladungsträger bei allen Temperaturen, auch unterhalb von  $T_C$ , eine geringe Mobilität haben und daher stark lokalisiert sind. Der CMR-Effekt beruht im Wesentlichen auf einer Erhöhung der Beweglichkeit, während die Ladungskonzentration von einem angelegten Magnetfeld nicht beeinflusst wird. Dies konnte auch durch Messungen des Hall-Effekts bestätigt werden. Die wesentliche Idee des spinabhängigen Hüpfmodells ist, dass eine Lokalisierung der Ladungsträger durch magnetische Unordnung erfolgt. Wagner *et al.* argumentieren, dass es bereits oberhalb von  $T_C$  eine magnetische Nahordnung im Sinne *ferromagnetischer Spincluster* gibt, was durch Magnetisierungsmessungen belegt wird. Die typische Clustergröße beträgt dabei etwa 3-4 Mn-Ionen.<sup>89</sup> Im paramagnetischen Zustand ist die Orientierung der Cluster statistisch verteilt, während im ferromagnetischen Zustand die Cluster eine mittlere Komponente in Richtung der Magnetisierungsachse besitzen. Innerhalb der ferromagnetischen Cluster sind die Ladungsträger mobil (entsprechend dem Doppelaustauschmodell), d.h. die Ladungsträger sind über das Cluster-volumen ausgeschmiert. Analog argumentieren Viret *et al.*, dass der Metall-Isolator Übergang einer Modifizierung des spinabhängigen Austauschpotenzials  $-J_H \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}$  zugeschrieben werden kann, wobei  $J_H$  die Hundische Austauschkopplung des Spins  $s = 1/2$  eines itineranten  $e_g$ -Elektrons mit dem lokalen Rumpfspin  $S = 3/2$  der  $t_{2g}$ -Elektronen ist. Da  $J_H \sim 1$  eV erhalten wir ein Band von Zuständen, die sich über eine Energie von etwa 2 eV erstrecken. Oberhalb von  $T_C$  ist die Ausrichtung der lokalen Rumpfspins zufällig verteilt, was zu einer starken *magnetischen Lokalisierung* der  $e_g$ -Elektronen führt. Der Ladungstransport erfolgt über einen Hüpfprozess, wobei durch ein angelegtes Magnetfeld oder durch ein endliches Molekularfeld im ferromagnetischen Bereich die zufällige Ausrichtung der Spins aufgehoben wird, was zu einer Abnahme der mittleren magnetischen Hüpfbarriere führt.

Legen wir einen Transportmechanismus zugrunde, der auf dem Mottischen Hüpfmodell<sup>90,91</sup> beruht, so sollte die Leitfähigkeit durch folgenden Ausdruck beschrieben werden können:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e^2 R^2 \nu N(E_F) \exp\left(-\frac{2R}{L} - \frac{W_{ij}}{k_B T}\right). \quad (4.5.1)$$

Hierbei ist  $N(E_F)$  die Zustandsdichte beim Fermi-Niveau,  $\nu$  die charakteristische Phononenfrequenz,  $R$  die mittlere Hüpfweite und  $L$  die Lokalisierungslänge der Ladungsträger, die in etwa dem Cluster-Durchmesser entspricht. Die Größe  $D = R^2 \nu$  stellt die Diffusionskonstante für den Ladungsträgertransport dar. Die Größe  $W_{ij}$  charakterisiert die Potenzialdifferenz zwischen den Gitterplätzen  $i$  und  $j$  und entspricht einer effektiven Hüpfbarriere.

Um nun das Mottische Modell für die Hüpfleitfähigkeit für den gesamten Temperaturbereich von  $T > T_C$  bis  $T < T_C$  Gültigkeit zu verschaffen, müssen wir in (4.5.1) die übliche Energiebarriere  $W_{ij}$  durch eine modifizierte Energiebarriere ersetzen, die der magnetischen Unordnung Rechnung trägt:

$$W_{ij} \rightarrow W_{ij} - \Delta W_{ij} = W_{ij} - \alpha \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j. \quad (4.5.2)$$

Hierbei beschreiben  $\mathbf{m}_i$  und  $\mathbf{m}_j$  die lokale Magnetisierung an den Gitterplätzen  $i$  und  $j$ . Das Skalarprodukt  $\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j$  gemittelt über das Probenvolumen ist ein Maß für die Parallelausrichtung der Spincluster. Wir sehen, dass im ferromagnetischen Bereich wegen  $\mathbf{m}_i \parallel \mathbf{m}_j$  die Energiebarriere erniedrigt wird, während sie im paramagnetischen (oder antiferromagnetischen)

<sup>89</sup>siehe z.B. De Teresa *et al.*, Nature **386**, 256 (1997).

<sup>90</sup>N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).

<sup>91</sup>Heute besteht häufig noch keine Einigkeit darüber, ob nächstes Nachbarhüpfen, Shklovskii-Efros, varibale-range oder Polaron-Hüpfen vorliegt. Wir werden uns deshalb auf das einfache Hüpfmodell beschränken.

Bereich erhöht ist. Die dimensionsbehaftete Proportionalitätskonstante  $\alpha$  trägt dem Überlapp eines spinpolarisierten Ladungsträgers mit seiner lokalen magnetischen Umgebung Rechnung.

Mit Hilfe von (4.5.2) können wir qualitativ die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstands erklären. Sowohl das endliche Molekularfeld für  $T < T_C$  als auch ein von außen angelegtes Feld resultieren in einer zunehmend parallelen Ausrichtung der lokalen Momente und dadurch in einer Reduzierung der effektiven Hüpfbarriere. Dies führt zu einer Abnahme des spezifischen Widerstands. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass es nicht möglich ist, aus den experimentellen Daten die Temperatur- und Feldabhängigkeit von  $W_{ij}$  abzuleiten, da wir die Temperaturabhängigkeit von  $L$  und  $R$  nicht kennen. Während die Temperaturabhängigkeit von  $R$  wahrscheinlich vernachlässigbar ist, nimmt die Lokalisierungsgröße  $L$  mit abnehmender Temperatur sicherlich zu, da die Clustergröße stark anwächst.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, dass neben dem Modell des spinabhängigen Hüpfens, dass von einem magnetischen Lokalisierungsmechanismus ausgeht, auch andere Modelle vorgeschlagen wurden, die eine Lokalisierung durch Ladungsordnung oder durch Gitterverzerrungen annehmen. Experimentelle Hinweise auf Jahn-Teller und polaronische Effekte auf den elektrischen Transport gibt es. Allerdings scheinen nahe bei  $T_C$  die magnetischen Effekte für die Dotierungsbereiche, für die ein ferromagnetischer metallischer Grundzustand auftritt, die Hüpfbarriere zu dominieren. Die Rolle der nicht-magnetischen Effekte in anderen Dotierungs- und Temperaturbereichen muss noch besser verstanden werden.

#### 4.5.2 Skalenverhalten des CMR-Effektes

Wir wollen in diesem Abschnitt das Skalenverhalten des CMR basierend auf dem oben diskutierten Modell des spinabhängigen Hüpfens diskutieren. Da wir in diesem Modell die Temperaturabhängigkeit der Lokalisierungsgröße  $L$  nicht kennen, diskutieren wir im Folgenden nur die Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei konstanter Temperatur. Mit Hilfe von (4.5.1) und (4.5.2) erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\rho(0) - \rho(B)}{\rho(0)} &= \frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta W_{ij}}{k_B T}\right) \\ &\simeq \frac{\Delta W_{ij}}{k_B T} = \beta(T) \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j . \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

Hierbei ist  $\beta(T)$  ein temperaturabhängiger Amplitudenfaktor des CMR-Effekts, der im Wesentlichen  $1/k_B T$  und dimensionsbehaftete Größen enthält aber nicht vom angelegten Magnetfeld abhängt.

Um den Term  $\Delta W_{ij} \propto \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j$  auszuwerten, müssen wir berücksichtigen, dass die lokalen Magnetisierungen sich aus zwei Beiträgen, nämlich dem Weiss'schen Molekularfeld  $\mathbf{M}_W$ , das für alle Gitterplätze gleich ist, und den lokalen Korrekturen  $|\delta\mathbf{M}_{i,j}| = |\mathbf{M}_s - \mathbf{M}_W|_{i,j}$ , die den Unterschied zwischen  $\mathbf{M}_W$  und dem magnetisch gesättigten Zustand  $\mathbf{M}_s$  charakterisieren, zusammensetzt. Ohne äußeres Feld sind die lokalen Korrekturen beliebig orientiert und ergeben keinen Beitrag zur Gesamtmagnetisierung. Für endliche Felder erhalten wir eine Ausrichtung von  $\mathbf{M}_W$  entlang der Feldrichtung und dadurch auch eine Vorzugsrichtung von  $\delta\mathbf{M}_{i,j}$  entlang der Feldrichtung. Dieser zusätzliche Beitrag zur Magnetisierung kann durch die Brillouin-Funktion  $\mathcal{B}$  beschrieben werden.

Für den magnetischen Beitrag der Hüpfbarriere erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \Delta W_{ij} \propto \overline{\mathbf{m}_i \mathbf{m}_j} &= \overline{(\mathbf{M}_W + \delta\mathbf{M}_i)(\mathbf{M}_W + \delta\mathbf{M}_j)} \\ &= M_W^2 + \mathbf{M}_W \cdot \overline{(\delta\mathbf{M}_i + \delta\mathbf{M}_j)} + \overline{\delta\mathbf{M}_i \cdot \delta\mathbf{M}_j} . \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

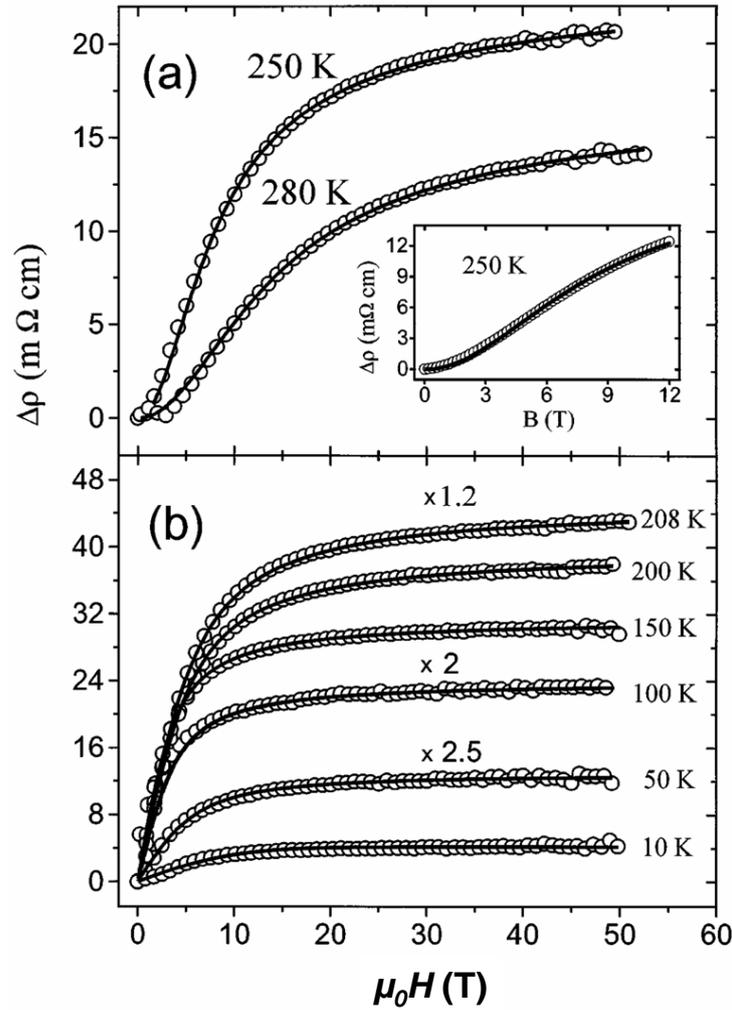


Abbildung 4.26: Feldinduzierte Widerstandsabnahme eines  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  Films für  $T > T_C$  (a) und  $T < T_C$  (b). Die Linien zeigen die nach (4.5.6) und (4.5.6) berechneten Fitkurven (aus P. Wagner et al., Phys. Rev. Lett. 81, 3980 (1998)).

Hierbei bedeuten die Querstriche über den Symbolen deren statistisches Mittel. Die Bedeutung der drei Terme in (4.5.4) wird deutlich, wenn wir die unterschiedlichen magnetischen Phasen betrachten.

- *paramagnetischer Bereich:*

Im paramagnetischen Bereich ist  $\mathbf{M}_W = 0$  und wir erhalten

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \beta(T) \overline{\delta\mathbf{M}_i \cdot \delta\mathbf{M}_j} . \quad (4.5.5)$$

Die mittlere Komponente von  $\delta\mathbf{M}_{i,j}$  entlang des Feldes skaliert mit der Brillouin-Funktion und wir erhalten folglich

$$\Delta\rho \propto \beta(T) \mathcal{B}^2 \left( \frac{g_s \mu_B J(T) H}{k_B T} \right) . \quad (4.5.7)$$

Hierbei ist  $g_s \simeq 2$  der Spin-g-Faktor,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $J(T)$  das mittlere magnetische Moment an den Gitterplätzen. In kleinen Feldern ist wegen  $\mathcal{B}(x) \simeq x$  die

Widerstandsabnahme quadratisch in  $H$  und sättigt für sehr hohe Felder. Abb. 4.26a zeigt die feldinduzierte Widerstandsabnahme eines  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  Films für  $T > T_C$  und den entsprechenden Fit mit (4.5.6). Es wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Modell des spinabhängigen Hüpfens erhalten.

- *ferromagnetischer Bereich:*

Im ferromagnetischen Bereich ist der absolute Wert der Korrekturen  $\delta\mathbf{M}_{i,j}$  klein gegenüber  $\mathbf{M}_W$ . Dadurch dominiert in (4.5.4) der  $M_W^2$ - und der  $\mathbf{M}_W \cdot (\delta\mathbf{M}_i + \delta\mathbf{M}_j)$ -Term, der dritte Term kann vernachlässigt werden. Wir sehen, dass bereits ohne angelegtes Magnetfeld die Hüpfbarriere und damit der spezifische Widerstand aufgrund der Zunahme von  $M_W$  stark abnehmen. Die Widerstandsänderung aufgrund eines äußeren Feldes sollte durch den Term  $\mathbf{M}_W \cdot (\delta\mathbf{M}_i + \delta\mathbf{M}_j)$  beschrieben werden. Da die mittlere Komponente von  $\delta\mathbf{M}_{i,j}$  entlang des Feldes wiederum mit der Brillouin-Funktion skaliert, erhalten wir

$$\Delta\rho \propto \beta(T) \mathcal{B} \left( \frac{g_s \mu_B J^* H}{k_B T} \right). \quad (4.5.9)$$

In der Tat werden für  $T < T_C$  die gemessenen  $\frac{\Delta\rho}{\rho(0)}$  Kurven sehr gut durch (4.5.8) beschrieben (siehe Abb. 4.26b).