Oberseminar WS 07/08

„Der Metall-Isolator-Übergang“

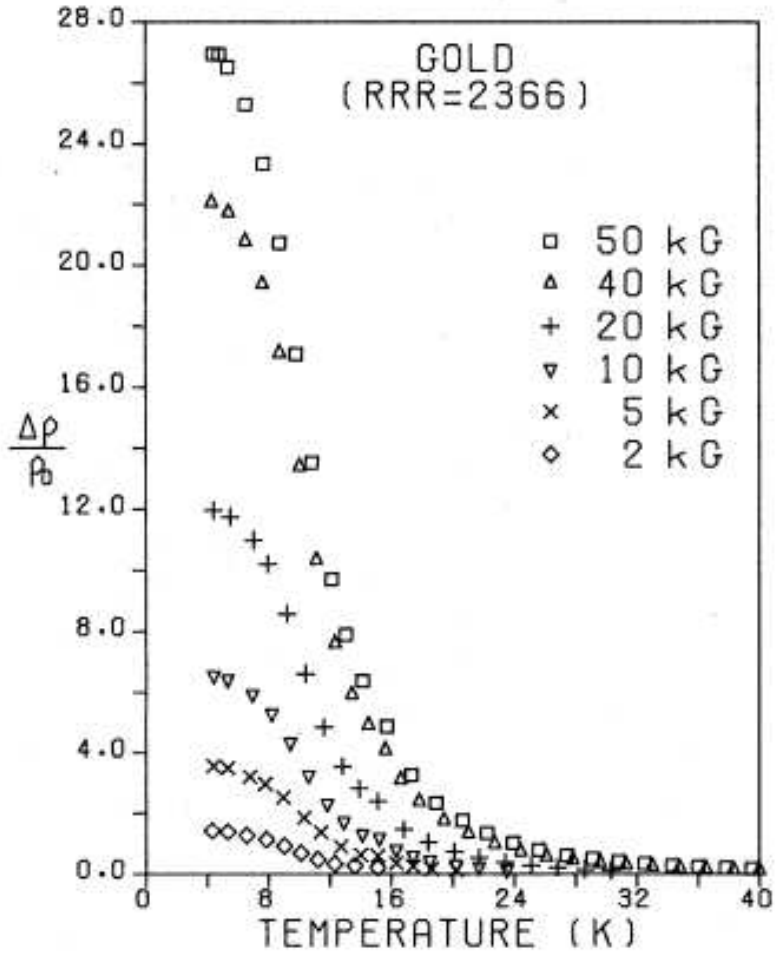
Physik der Manganate:
Der CMR-Effekt

(**C**olossal **M**agneto **R**esistance)

Daniel Senff

26. Nov.2007

Magnetwiderstand



Huffman *et al.*, PRB **23** (`81)

Änderung des Widerstandes im Magnetfeld

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} (x\,100)$$

MR in einfachen Metallen (Regel von Kohler)

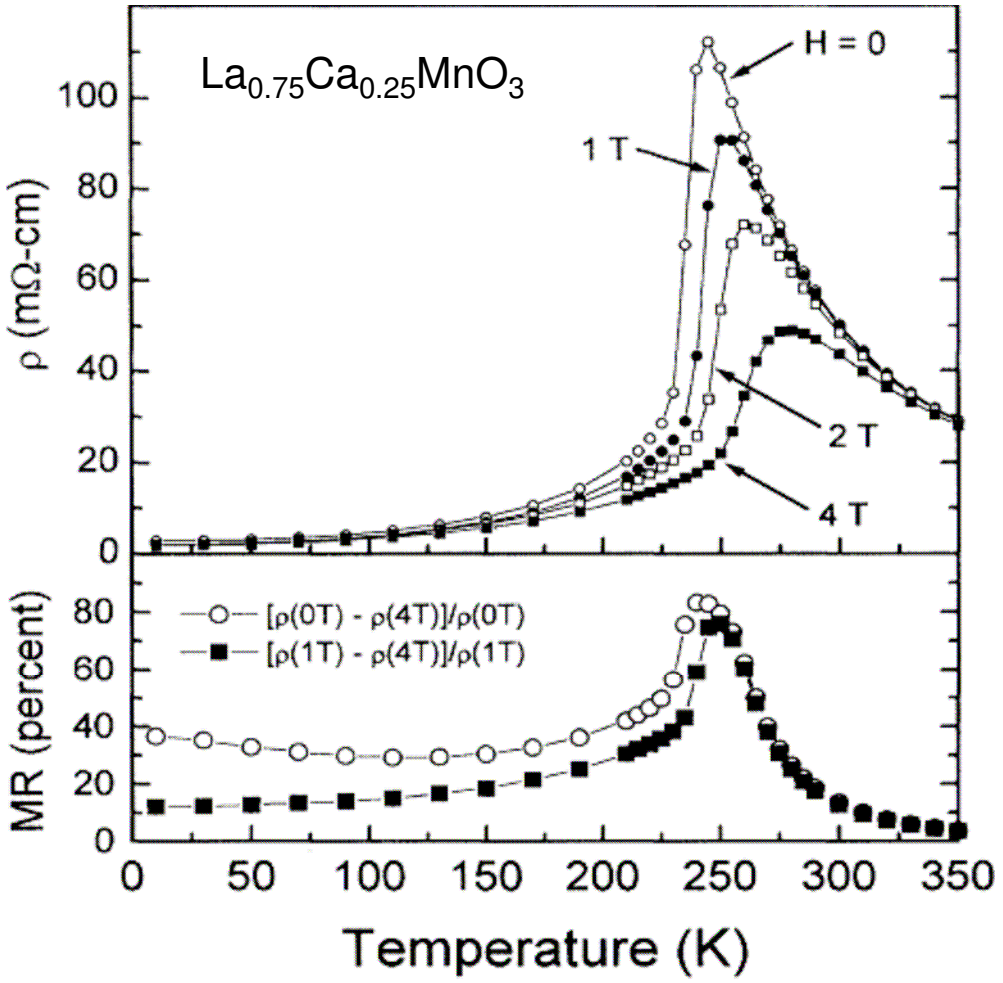
- MR stets positiv
- MR skaliert mit H/ρ(T=0)
- MR klein für T>>0

Magnetwiderstand in Manganaten

MR in $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$
- „kolossaler Einfluss des Magnetfeldes (MR~80%)
- **negativer** MR
- MR maximal @250K

Analoge Beobachtung in unterschiedlicher Systemen

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$
$La_{1-x}Ba_xMnO_3$ $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$
$La_{1-x}Ba_xMnO_3$ $La_{1-x}Pb_xMnO_3$
etc...

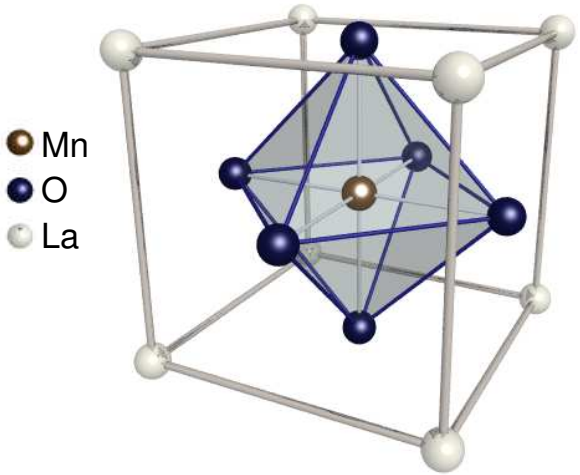


P. Schiffer *et al.*, PRL **75** (1995)

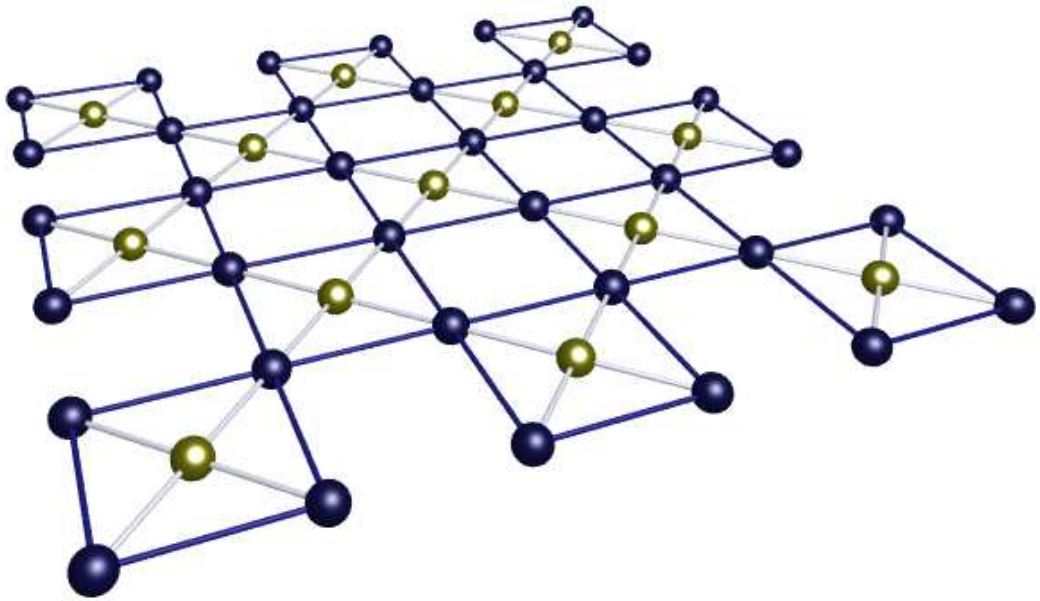
Überblick

1. **Einführung in die Manganate: $LaMnO_3$**
   - Elektronische Eigenschaften
   - Magnetische und orbitale Ordnung
2. **Der CMR-Effekt**
   - Einfluss von Lochdotierung
   - Interpretation des CMR-Effektes
3. **Aktuelle Arbeiten**
   - Ladungsordnung bei halber Dotierung
   - Phasenseparation

$LaMnO_3$ – Kristallstruktur



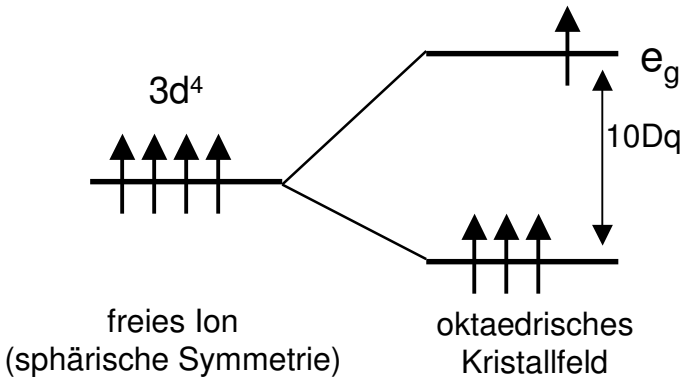
Perowskit-Struktur
eckverknüpfte MnO-Oktaeder
MnO-Quadratebenen

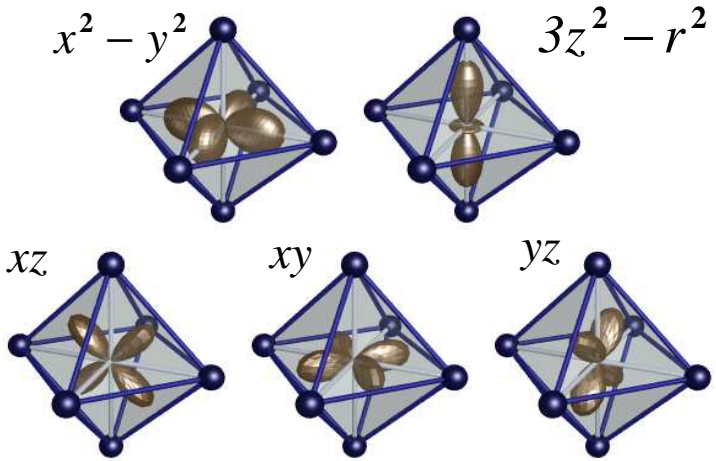


Rotation und Verkippung der Oktaeder:
- Orthorhombische Struktur
- „**ab**-Ebene“

$LaMnO_3$ – elektronische Struktur

Aufspaltung der Kristallzustände





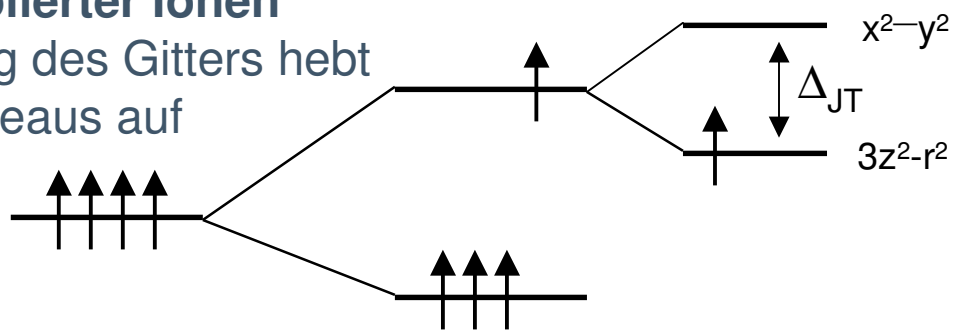
- $Mn^{3+} \Rightarrow 3d^4$-Konfiguration (aber ISOLATOR)
- grosse Kristallfeldaufspaltung $10Dq \approx 1.5\text{-}3eV$
- starke Hund'sche Kopplung $J_H \approx 2\text{-}2.5eV$
- t_{2g}-Elektronen lokalisiert am Atomrumpf

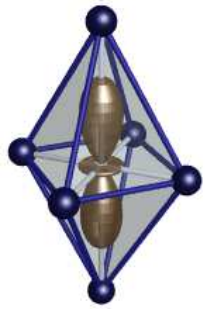
Betrachte im Folgenden nur e_g-Elektron !

$LaMnO_3$ – orbitale Ordnung

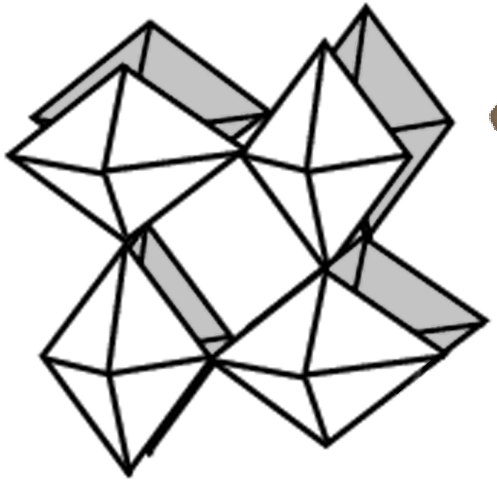
Jahn-Teller-Effekt isolierter Ionen

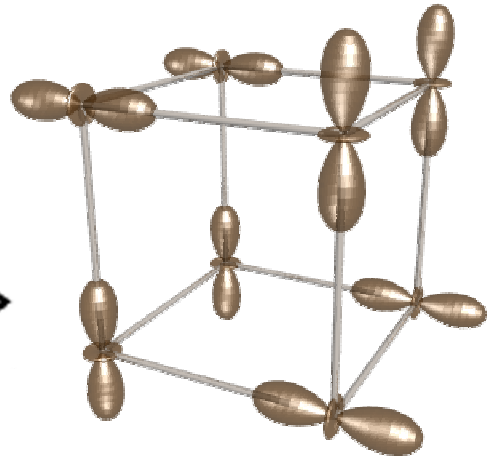
spontane Verzerrung des Gitters hebt Entartung des e_g-Niveaus auf





„Kollektiver JT-Effekt“

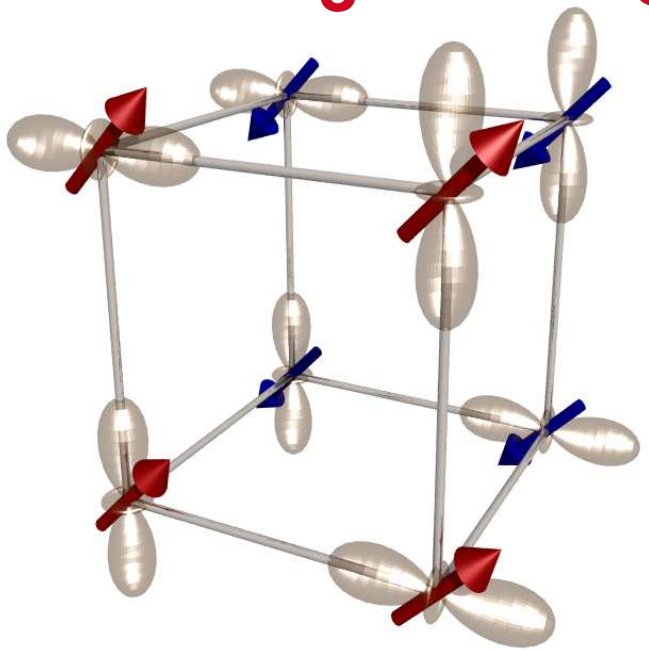




Orbitale Ordnung in $LaMnO_3$

- Phasenübergang bei T_c~800K
- antiferro-orbitale Ordnung in ab
- Ferro-orbitale Ordnung ||c

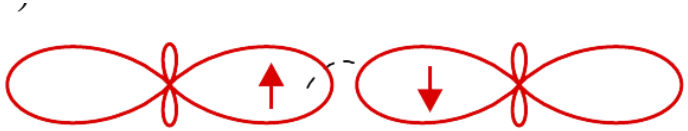
$LaMnO_3$ – magnetische Ordnung



A-Typ AFM Ordnung
„AFM-Kopplung FM Ebenen“
- T_N ~ 140K
- Magnetismus eng gekoppelt an orbitale Struktur

Superaustausch ||c
- Kopplung zwischen gleichen Orbitalen
- (schwach) AFM Korrelation

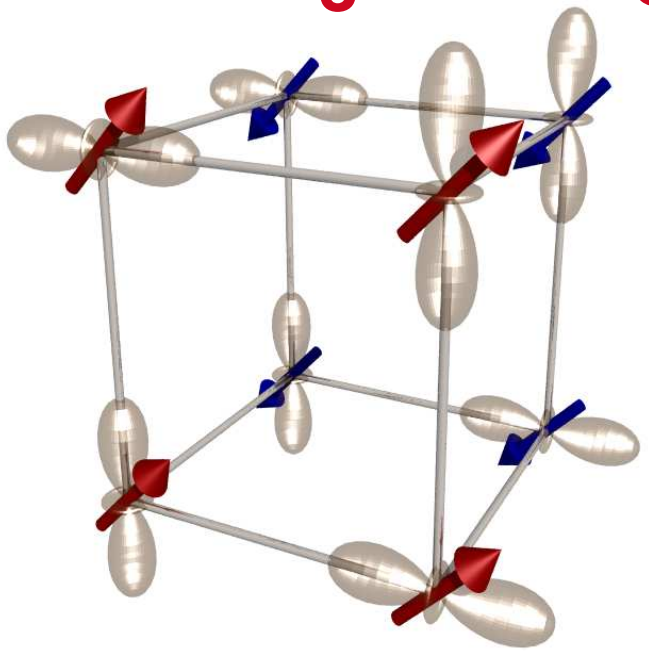
$$\Delta E = 0$$



$$\Delta E \propto -\frac{t^2}{U}$$

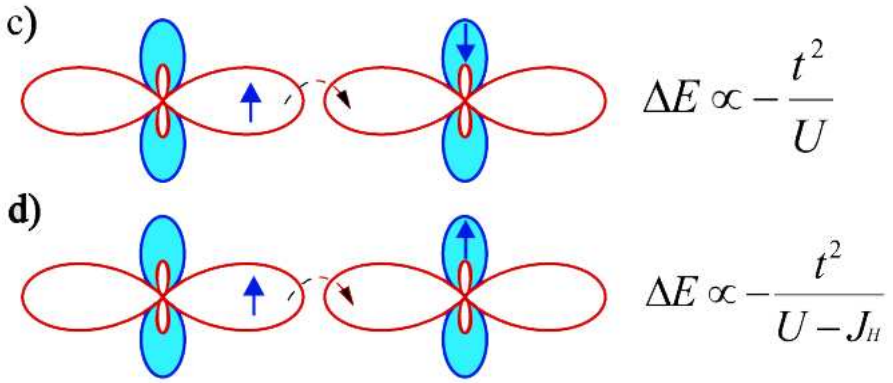
P.W. Anderson, Phys. Rev. **79** (`50)
J. Kanamori, J. Phys. Chem. Sol. **10** (`59)
J. B. Goodenough, Phys. Rev. **124** (`61)

$LaMnO_3$ – magnetische Ordnung



A-Typ AFM Ordnung
„AFM-Kopplung FM Ebenen“
- T_N ~ 140K
- Magnetismus eng gekoppelt an orbitale Struktur

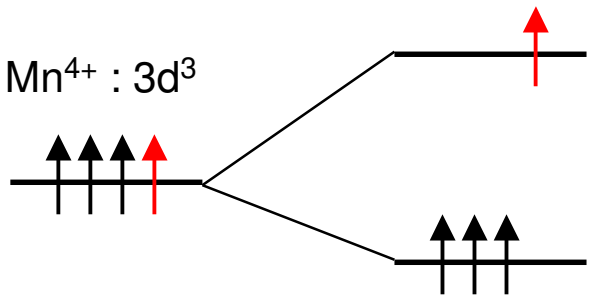
Superaustausch ||ab
- Kopplung zwischen orthogonalen Orbitalen
- (stark) FM Korrelation



K. Kugel und D. Khomskii, Sov. Phys. Usp **25** (`82)

Lochdotierung

$$La^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_{x}MnO_3 \Rightarrow Mn^{3+} \rightarrow (1-x)\cdot Mn^{3+} + x\cdot Mn^{4+}$$

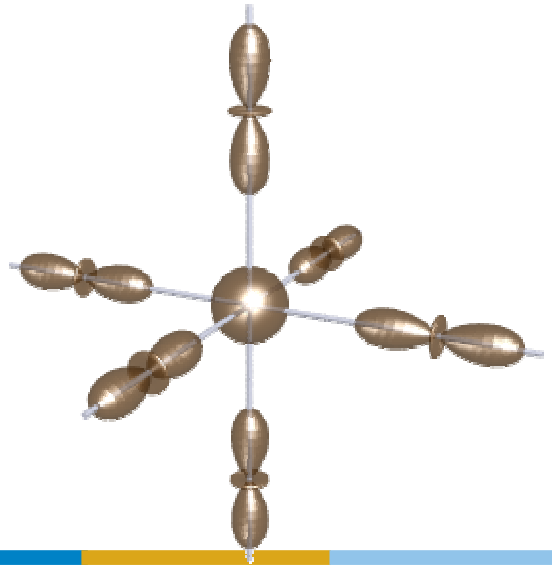


Einfluss der Lochdotierung
- Ca-Dotierung oxidiert $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$
- $3d^3$-Konfiguration mit leeren e_g-Niveau
- Mn^{4+} nicht Jahn-Teller aktiv

„$LaMnO_3$ + Loch“

JT-Verzerrung richtet sich auf Mn^{4+}-Loch aus

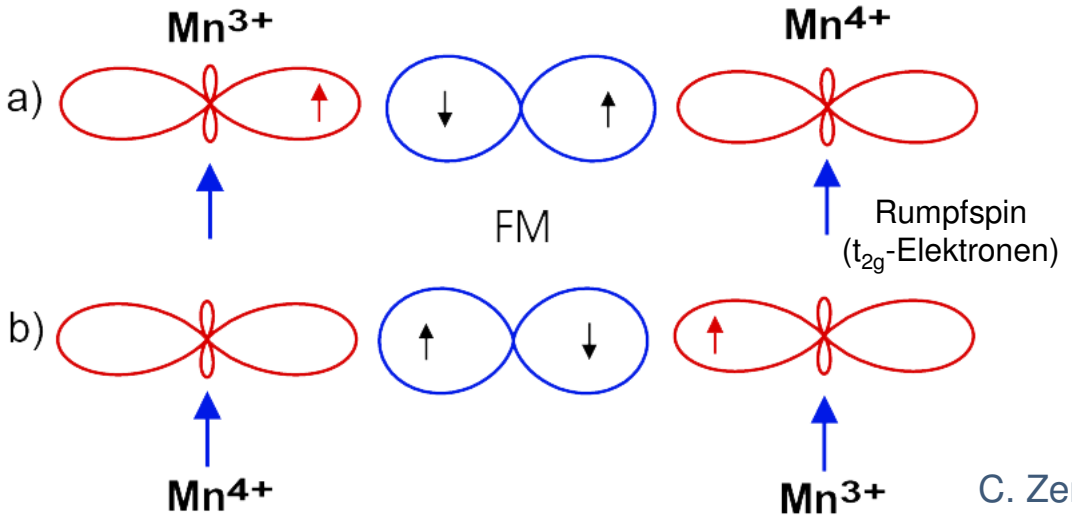
Bildung orbitaler Polaronen



Kilian und Khaliullin, Phys. Rev. B **60** (`99)

Zener-Doppelaustausch

Magnetische Kopplung im Mn^{3+}-Mn^{4+}-Cluster

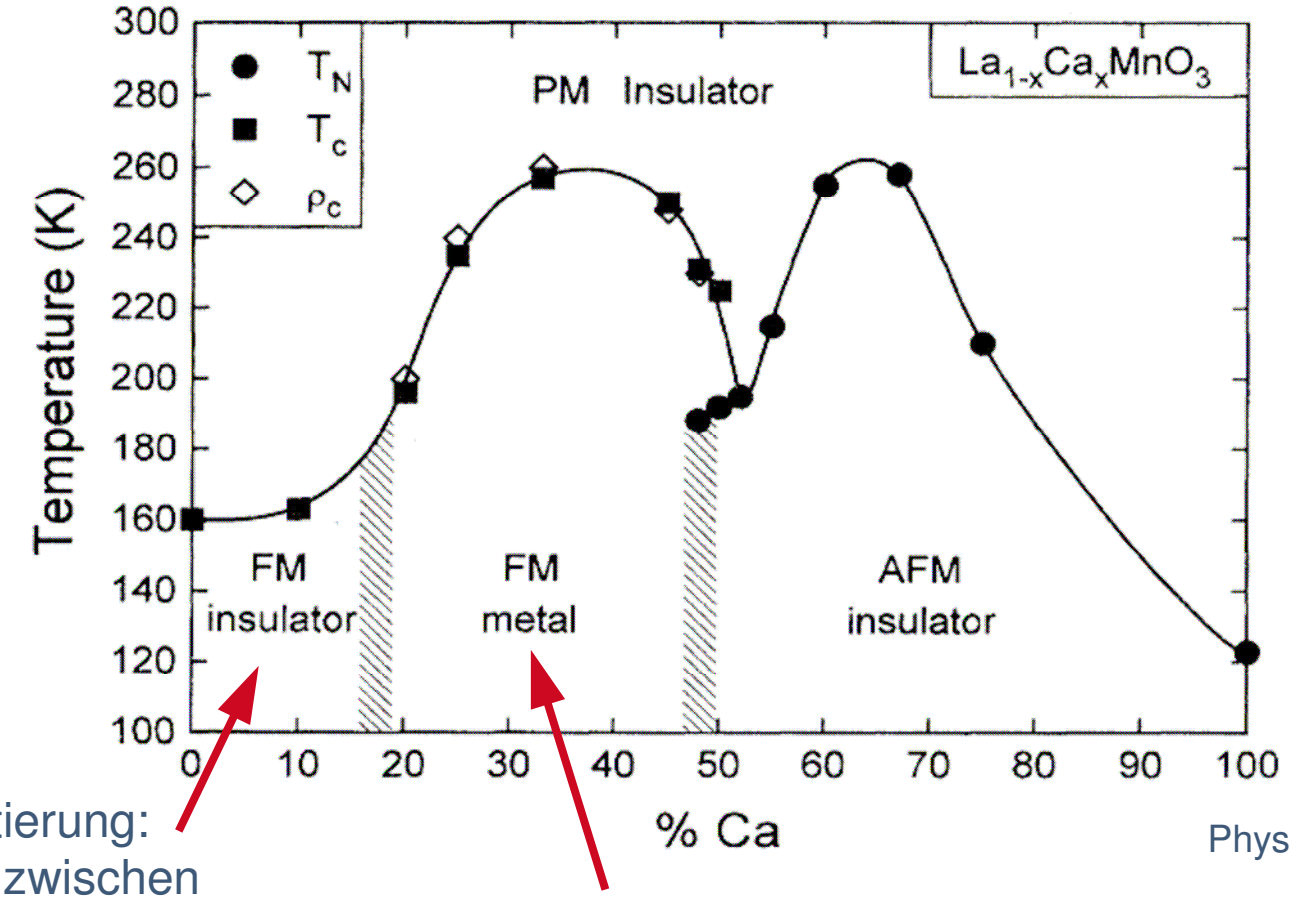


C. Zener, Phys. Rev. **82** (`51)

Delokalisierung der Ladungsträger im Cluster
- Doppelaustausch etabliert FM-Ordnung
- reeller Ladungstransfer

FM-Ordnung korreliert mit elektrischer Leitfähigkeit

Magnetisches Phasendiagram



P. Schiffer *et al.*
Phys. Rev. Lett. **75** (`95)

Geringe Dotierung:
Konkurrenz zwischen
AFM und FM isolierenden
Grundzuständen

CMR-Regime:
FM metallischer Grundzustand

CMR-Effekt

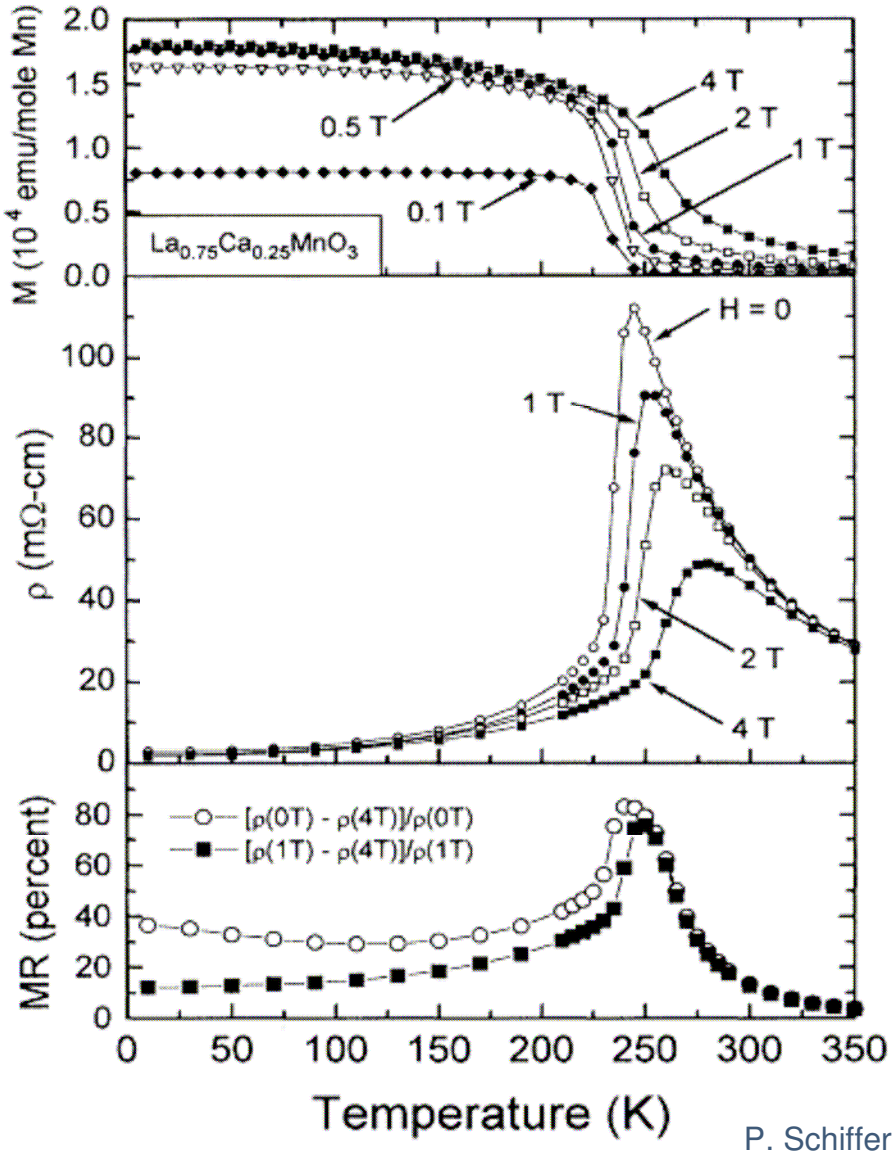
H=0T

- Paramagnetische Phase
  Unordnung der t_{2g}-Momente blockt Hüpfen der e_g-Elektronen durch Hund'sche Energie
- Ferromagnetische Phase
  FM-Ordnung aktiviert Hüpfen der e_g-Elektronen durch Zener-Mechanismus

H>0T

- Magnetfeld verschiebt T_C zu höheren Temperaturen

CMR-Effekt bei T_C(H=0)



P. Schiffer *et al.*
Phys. Rev. Lett. **75** (`95)

VOLUME 74, NUMBER 25 PHYSICAL REVIEW LETTERS 19 JUNE 1995

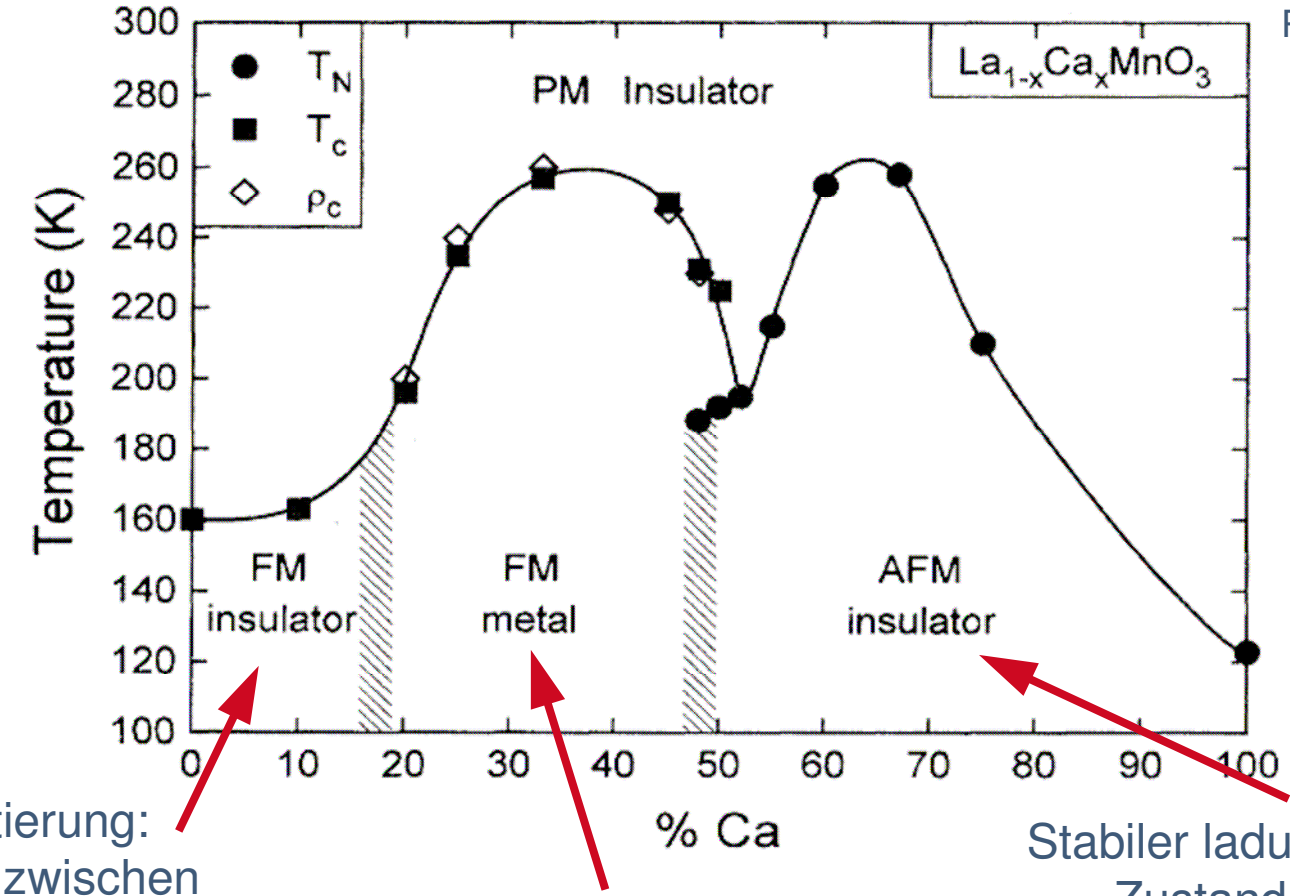
Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman
AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974
(Received 12 January 1995)

reines Doppelaustausch-Modell:
- gutes qualitatives Verständnis der CMR-Physik
- qualitativ nicht ausreichend:
  - falsche Vorhersage für ρ
  - falsche Vorhersage der Dotierungsabhängigkeit

Mögliche Erweiterungen:
- Einfluss von Polaronen
- Einfluss von Ladungsordnung und Phasen-separation

Magnetisches Phasendiagram



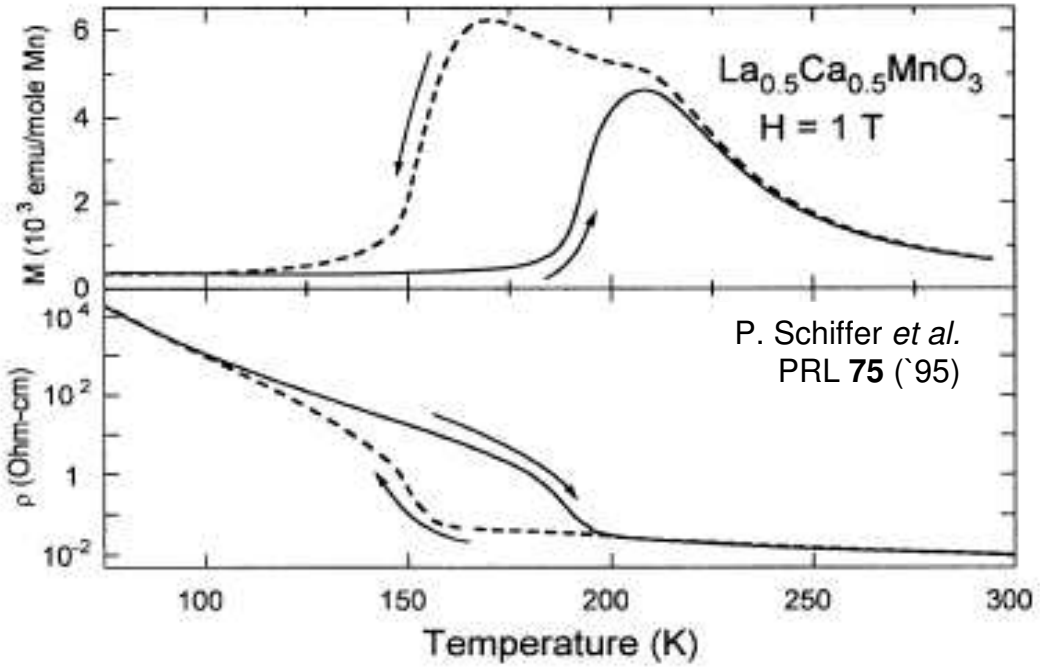
P. Schiffer *et al.*
PRL. **75** (`95)

Geringe Dotierung:
Konkurrenz zwischen
AFM und FM isolierenden
Grundzuständen

CMR-Regime:
FM metallischer Grundzustand

Stabiler ladungsgeordneter
Zustand für x~0.5 !

Ladungsordnung bei Halbdotierung



$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

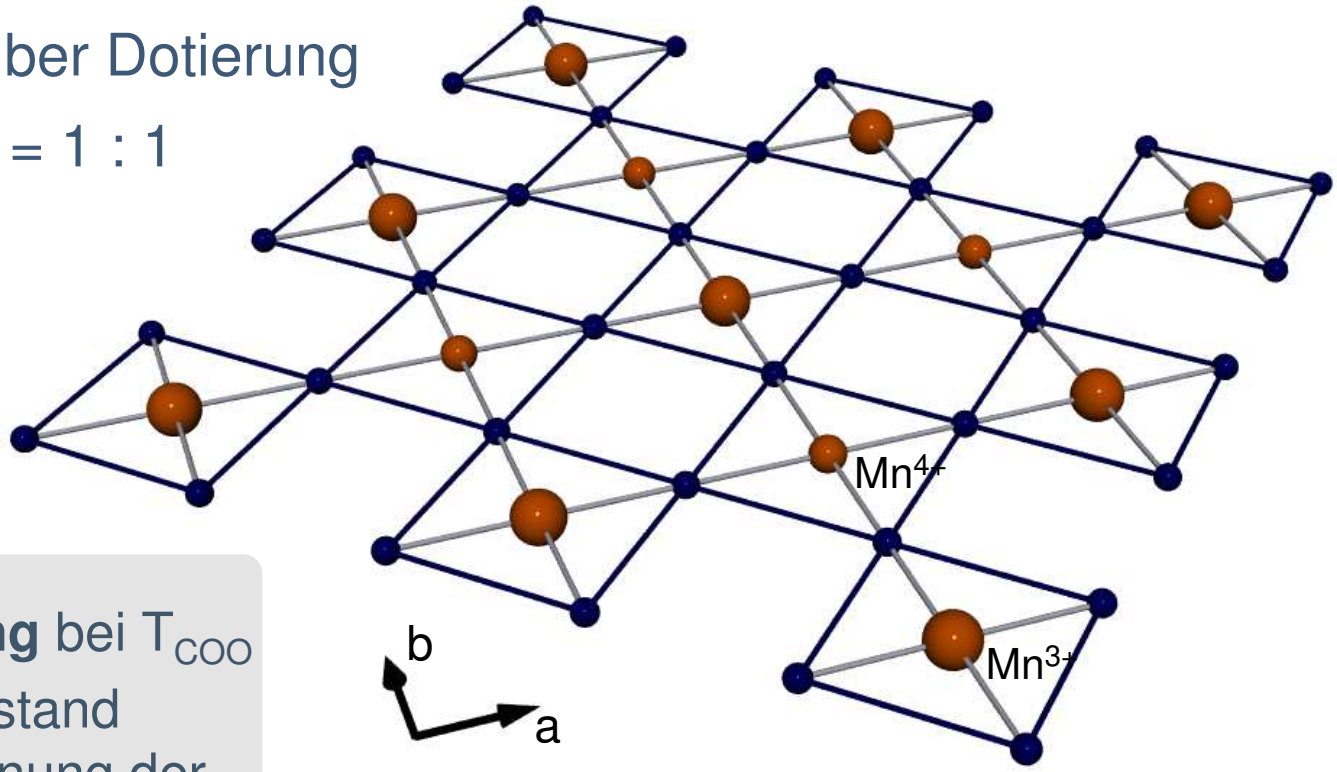
- M(T) verschwindet für T_N<150K
- Sprunghafter Anstieg von ρ bei T_N

Orbital, ladungs- und AFM-geordneter Zustand für T_N<150K

Ladungsordnung bei Halbdotierung

Manganate bei halber Dotierung

$Mn^{3+} : Mn^{4+} = 1 : 1$



Ladungsordnung bei T_{COO}

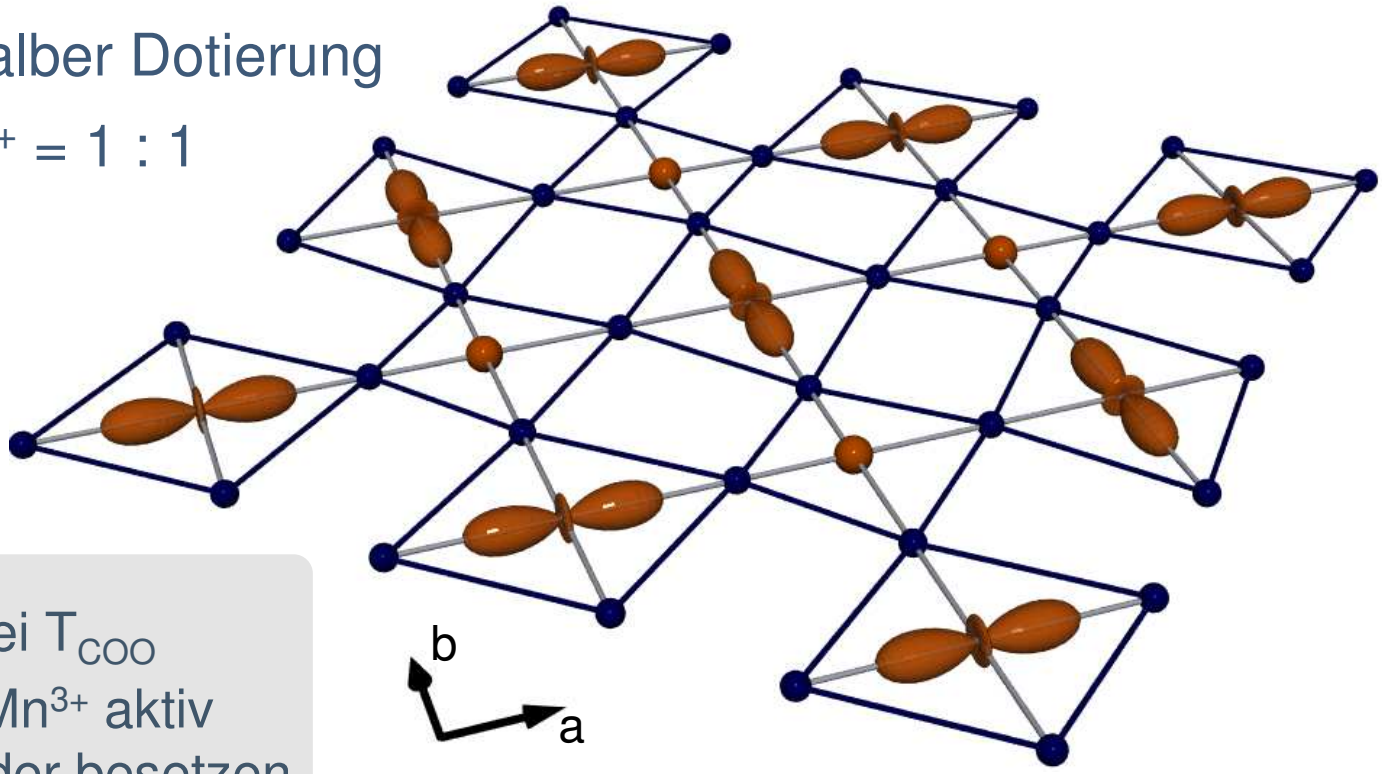
- Isolierender Zustand
- Schachbrettordnung der Ladungsträger

J.B. Goodenough, Phys. Rev. **100** (´55).
E.O. Wollan and W.C. Koehler, Phys. Rev. **100** (´55).

Ladungsordnung bei Halbdotierung

Manganate bei halber Dotierung

$Mn^{3+} : Mn^{4+} = 1 : 1$



Orbitalordnung bei T_{COO}

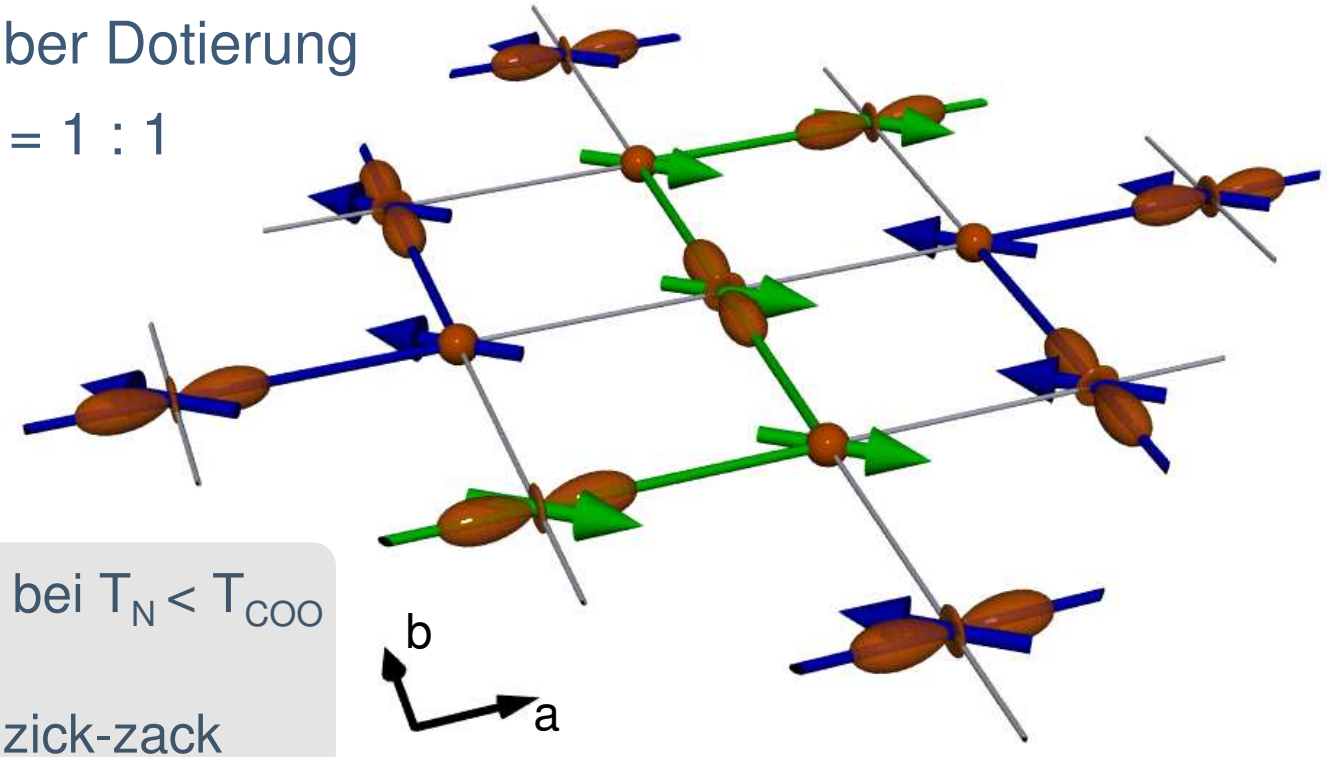
- e_g-Level nur bei Mn^{3+} aktiv
- Streifenordnung der besetzen Orbitale an Mn^{3+}-Plätzen

J.B. Goodenough, Phys. Rev. **100** (´55).
E.O. Wollan and W.C. Koehler, Phys. Rev. **100** (´55).

Ladungsordnung bei Halbdotierung

Manganate bei halber Dotierung

$Mn^{3+} : Mn^{4+} = 1 : 1$

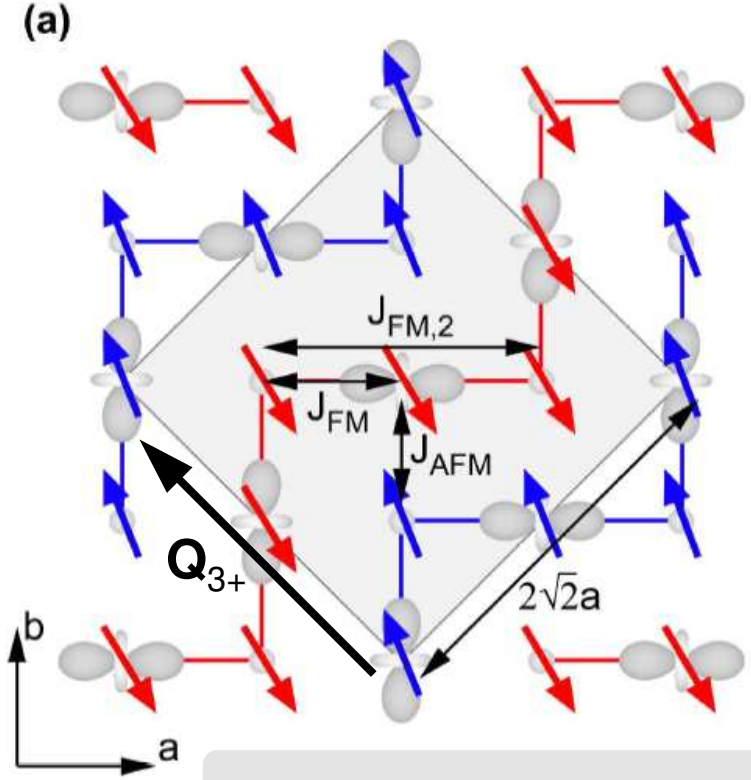


AFM-Spinordnung bei $T_N < T_{COO}$

- CE-Typ Ordnung:
  AFM Ordnung FM zick-zack Ketten
- eng gekoppelt an orbitale Struktur

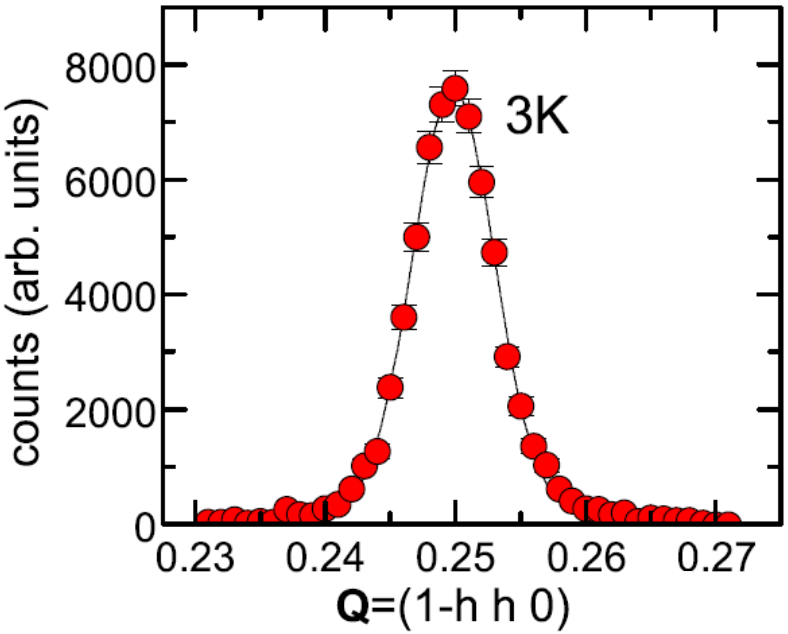
J.B. Goodenough, Phys. Rev. **100** (´55).
E.O. Wollan and W.C. Koehler, Phys. Rev. **100** (´55).

CE-Ordnung in Streuexperimenten



Neutronenstreuung

Bestimmung der Spin-Spin Korrelationsfunktion

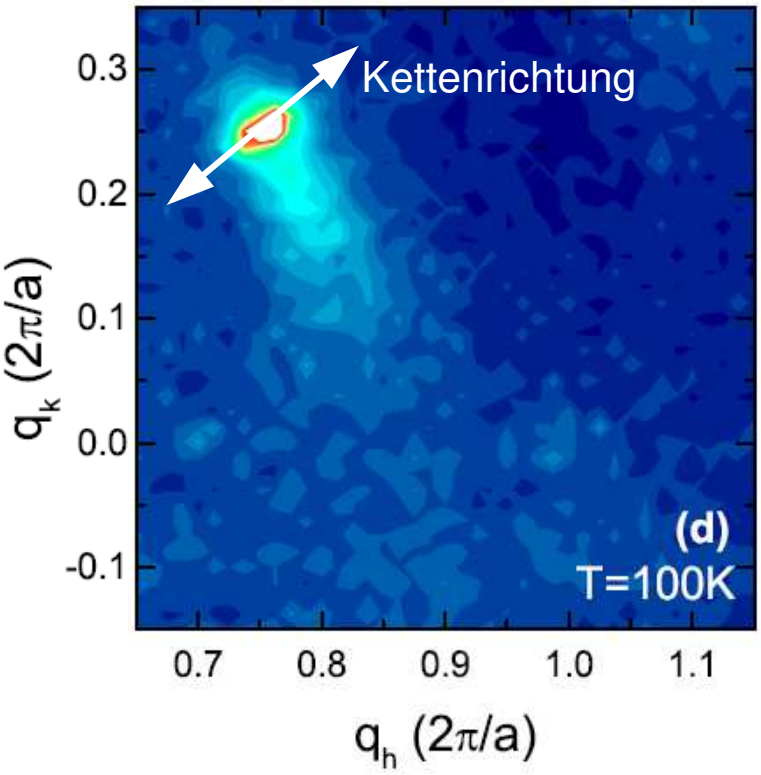


CE-Typ Ordnung

Mn^{3+}-Plätze: **Q**=(¼ ¼ 0)

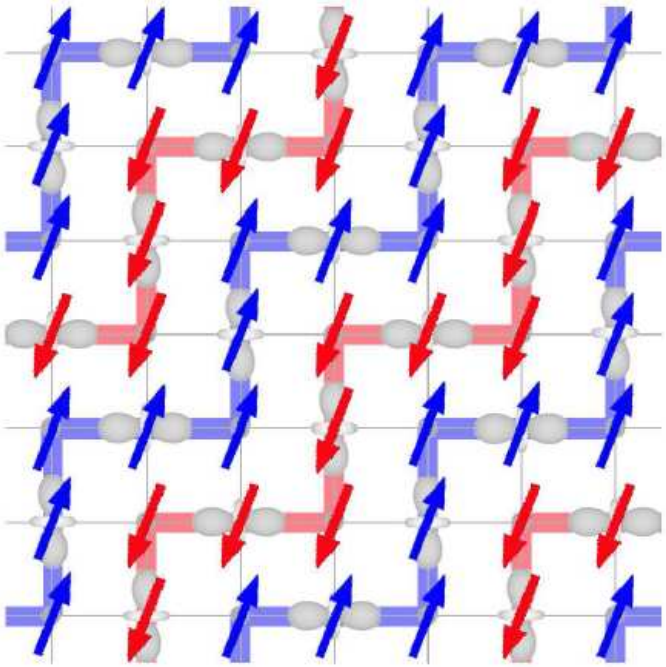
Mn^{4+}-Plätze: **Q**=(½ 0 0)

Diffuse Streuung in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$

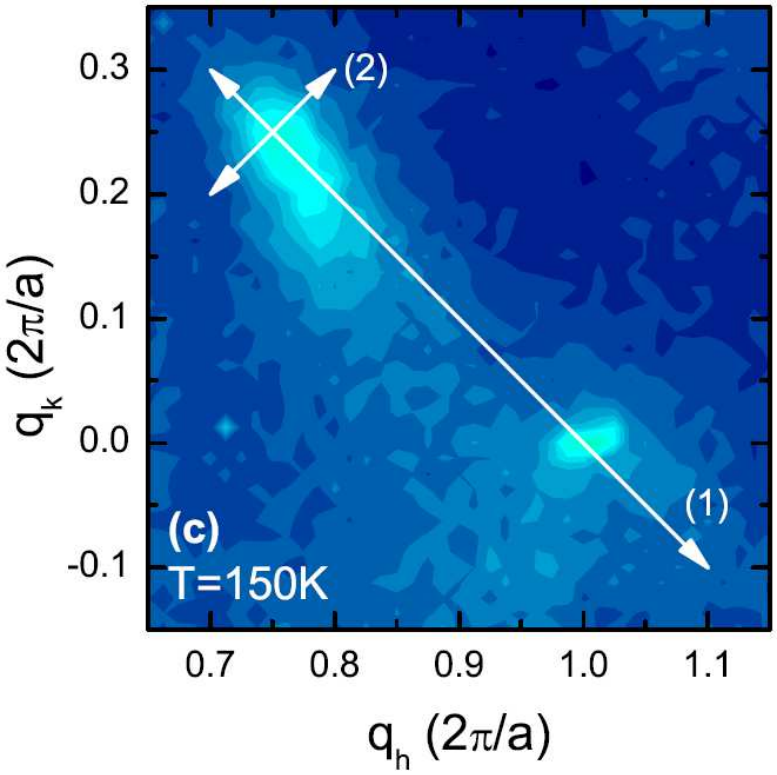


$T<T_N$
Definiertes Signal @(¼ ¼ 0)

$T<T_N$
Langreichweitige CE-Ordnung

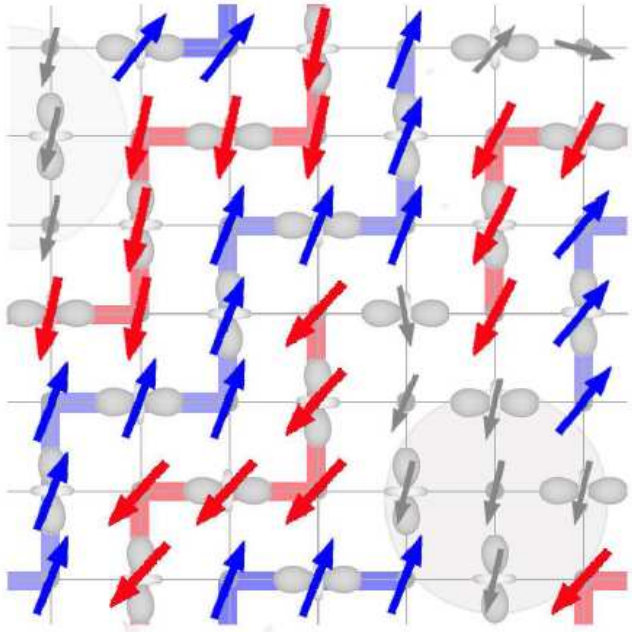


Diffuse Streuung in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$



$T < T < T_{CO}$

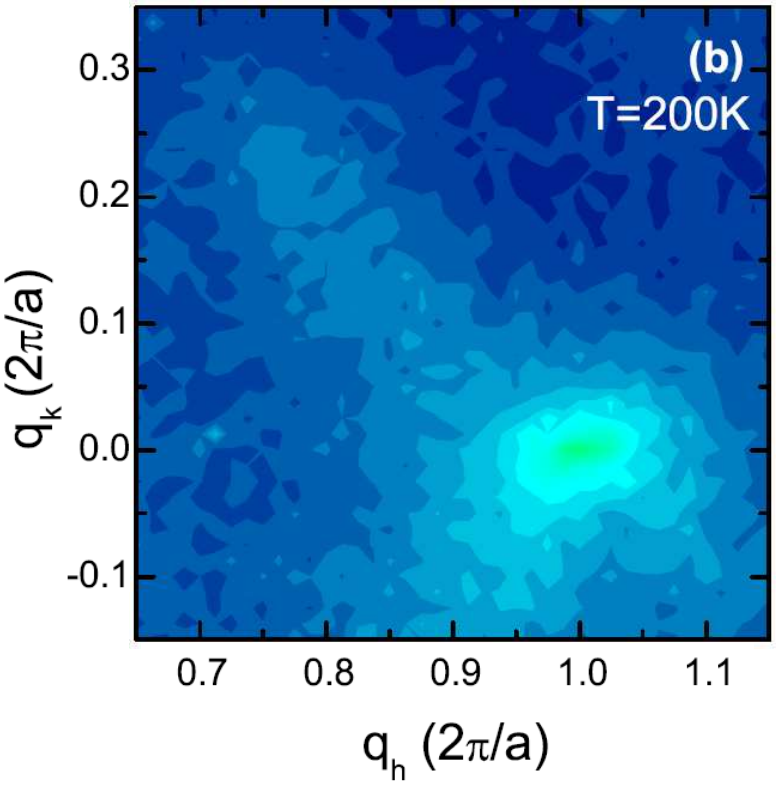
- AFM Kopplung zwischen Ketten weicht auf
- FM Ketten bleiben bestehen
- FM-Cluster !



$T_N < T < T_{CO}$

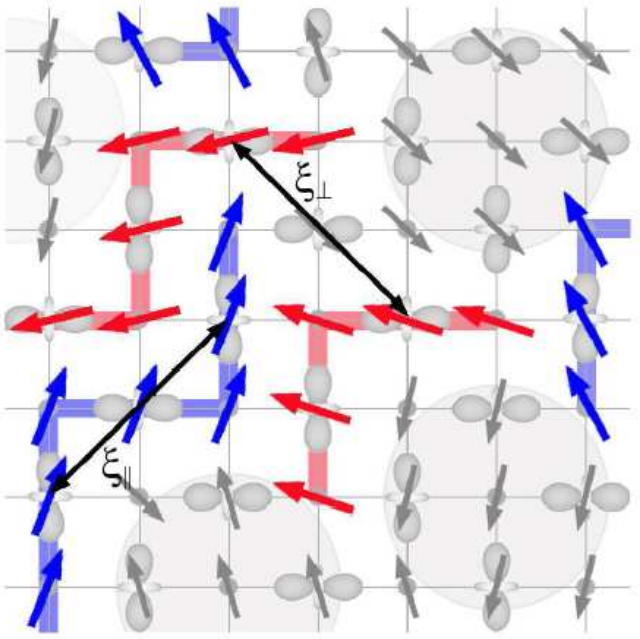
anisotropes Signal @(¼ ¼ 0)
schwaches Signal @(1 0 0)

Diffuse Streuung in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$

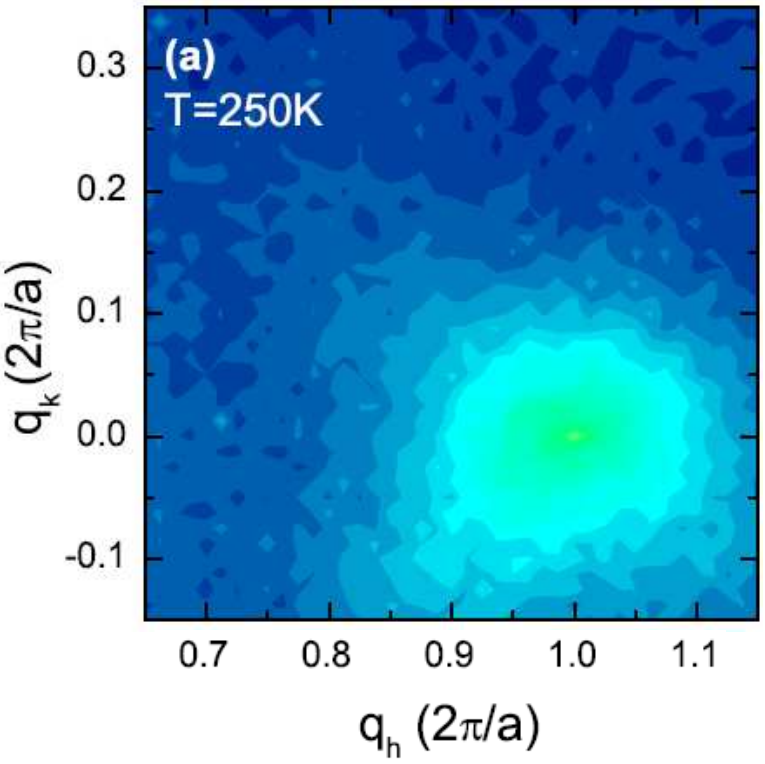


$T_N < T < T_{CO}$
Anisotrope Streuung um (1 0 0)

$T < T < T_{CO}$
- finite FM-Cluster
- freie zick-zack Elemente

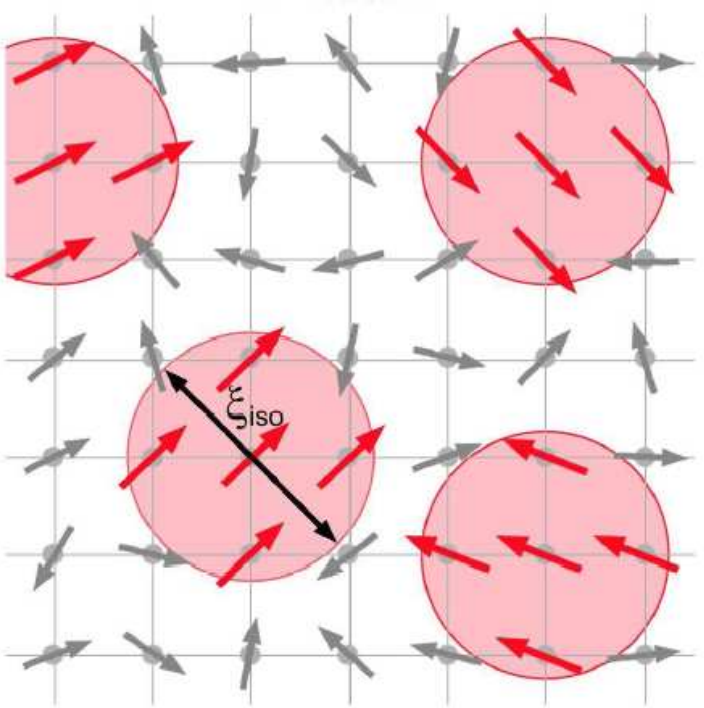


Diffuse Streuung in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$

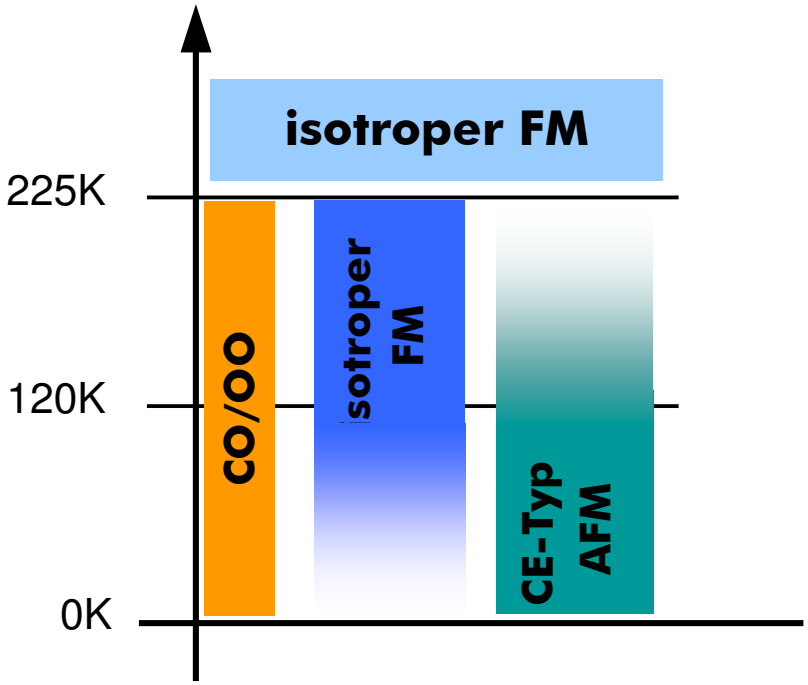


$T_{co} < T$
Isotrope Streuung um (1 0 0)

$T_{co} < T$
FM-Cluster durch Zener-Mechanismus



Diffuse Streuung in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$



Thermische Entwicklung der CE-Ordnung

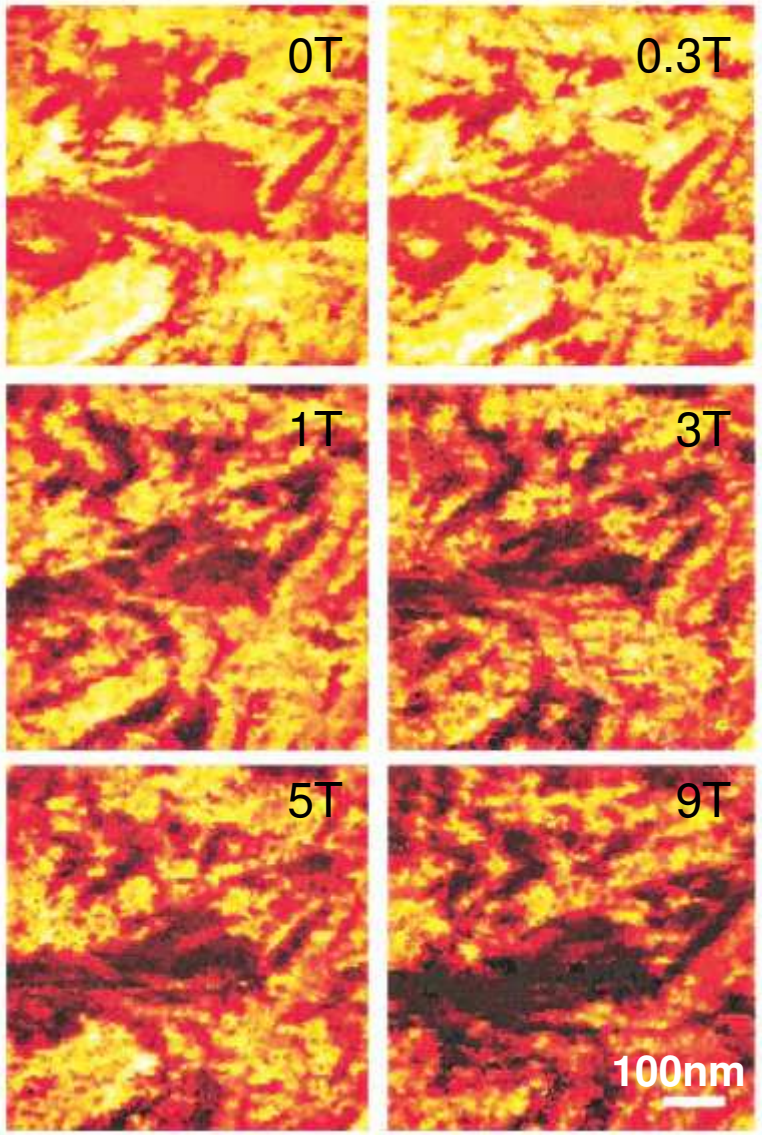
- CE-Ordnung entwickelt sich aus kurzreichweitiger FM Ordnung
- FM-Wechselwirkung dominiert auch CE-Zustand

CE Ordnung ist lose AFM Kopplung stabiler FM Elemente

Zusammenhang mit FM CMR-Regime...

Phasenseparation

Scanning **T**unneling **S**pectroscopy



CMR-Übergang in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$

Phasenseparation zwischen isolierenden (COO?) und FM metallischen Phasen auf nm-Scala:
CMR als perkolatives Phänomen...

M. Fäth *et al.*, Science **285** (´99).

Zusammenfassung

1. **Eigenschaften der Manganate**
   - Orbitale und magnetische Korrelationen
2. **CMR-Effekt**
   - MIT gekoppelt an FM Phasenübergang
   - Qualatitative Beschreibung durch Doppelaustausch
3. **Aktuelle Arbeiten**
   - Ladungsordnung bei halber Dotierung
   - Phasenseparation und CMR als Perkolationsphänomen