

Anomaler Hall-Effekt in dotierten Kobaltaten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Marc Alexander Zittartz
aus Köln

Köln 2003

Berichterstatter:

Prof. Dr. A. Freimuth

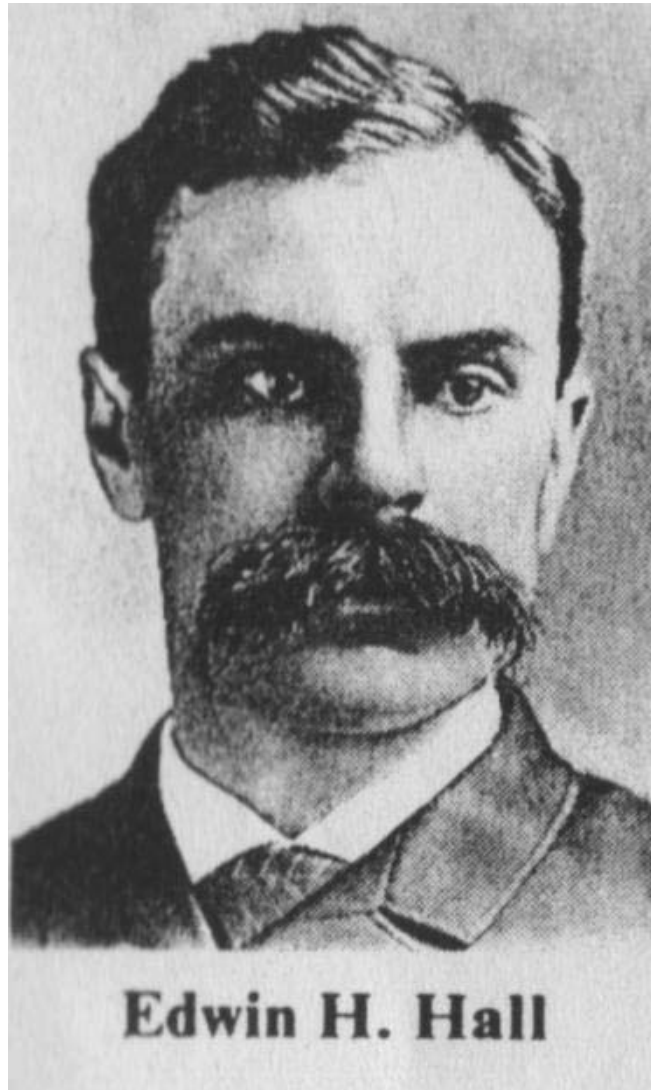
Prof. Dr. M. Braden

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung:

Freitag, 29. November 2002



Edwin Herbert Hall (1855-1938)

“I turned to science, after two years of schoolteaching, because it was progressive and satisfied my standards of intellectual and moral integrity, not because I had any passionate love of it or felt myself especially gifted for scientific undertakings.”

Edwin H. Hall

“The Zittartz scattering of electrons within a bubble, which in our theory gives an exponentially small term (...) will not vanish unless there is a total energy gap E_g : i.e. unless the SDW or CDW lattice is a true insulator.”

P.A. Lee, T.M. Rice and P.W. Anderson,
Solid State Communications, **14**, 703 (1974)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Definition der Transportgleichungen	5
2.2	Formale Transporttheorie	8
2.2.1	Drude-Sommerfeld-Theorie	8
2.2.2	Bloch-Boltzmann-Theorie	12
2.3	Streuprozesse	14
2.3.1	Defektstreuung	14
2.3.2	Elektron-Phonon-Streuung	14
2.3.3	Elektron-Elektron-Streuung	15
2.3.4	Elektron-Magnon-Streuung	15
2.4	Hall-Effekt im Zwei-Band-Modell	16
3	Der anomale Hall-Effekt	19
3.1	Phänomenologie	19
3.2	Konventionelle Theorie	21
3.2.1	Itinerante magnetische Elektronen	22
3.2.2	Lokalisierte magnetische Momente	26
3.3	Hall-Effekt in Doppelaustausch-Ferromagneten	29
3.3.1	Der Doppelaustausch	29
3.3.2	Anomaler Hall-Effekt in Manganaten	33
3.3.3	Berry-Phasen-Theorie des anomalen Hall-Effektes	36
4	Experimentelle Grundlagen	41
4.1	Der Messplatz	41
4.2	Die Probenkontaktierung	43
4.3	Die Messung	44
4.4	AC und DC Messmethoden	45
4.5	Messung des anomalen Hall-Koeffizienten	48

5	Einführung in die dotierten Kobaltate	53
5.1	Undotiertes LaCoO_3	53
5.2	Einfluss der Dotierung	57
5.2.1	Magnetisierung	58
5.2.2	Thermische Ausdehnung	60
5.2.3	Widerstand	61
5.2.4	Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	61
6	Elektrischer Transport in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.21, 0.25$)	63
6.1	Magnetismus	63
6.2	Widerstand	65
6.3	Hall-Widerstand	68
6.4	Anomaler Hall-Effekt	70
6.4.1	Widerstandsabhängigkeit von R_S	73
6.5	Vergleich mit Literaturdaten	74
7	Elektrischer Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	79
7.1	Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25$ & 0.30)	79
7.1.1	Ableitung des Widerstandes	87
7.2	Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$	90
7.3	Magnetwiderstand	92
7.4	Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Magnetisierung	95
7.5	Einfluss der Spinzustände auf den Transport	100
7.5.1	Doppelaustausch-Ferromagnet	101
7.5.2	Band-Ferromagnet	104
8	Anomaler Hall-Effekt von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	107
8.1	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$	107
8.2	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$	114
8.3	$\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$	117
8.4	Einfluss der Berry-Phase auf den anomalen Hall-Effekt	121
8.5	Hall-Leitfähigkeit	125
9	Zusammenfassung	129
A	Messungen an supraleitenden Systemen	133
A.1	$\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$	134
A.2	Das Borkarbid $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	140
A.3	Der ferromagnetische Supraleiter $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	147

A.4 Spektraler Fluss und Flussschlauchdynamik in einem Temperaturgradienten 156

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1

Einleitung

Die Entdeckung des Hall-Effektes durch Edwin Herbert Hall im Jahr 1879 [1] verdanken wir einer Bemerkung von James Maxwell. Dieser war der Auffassung, dass der Weg des elektrischen Stroms durch einen Leiter in Anwesenheit eines Magnetfeldes nicht auf Dauer verändert wird. Stattdessen würde er nach kurzfristig auftretenden Induktionsströmen genauso fließen, als ob kein Magnetfeld vorhanden wäre [2]. Hall bezweifelte diese Aussage und überlegte sich im Rahmen seiner Doktorarbeit ein Experiment, um diese These zu überprüfen. Die Ergebnisse dieses Experimentes an Gold und später an Silber zeigten die Existenz einer elektromotorischen Kraft, die senkrecht sowohl zum Magnetfeld als auch zum Strom gerichtet ist. Diese nur in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes erscheinende Transversalspannung wird heute die Hall-Spannung genannt. In Analogie zum Widerstand wird der Hall-Widerstand ρ_{Hall} als Quotient aus der transversalen Komponente des elektrischen Feldes E_{xy} und dem Betrag der elektrischen Stromdichte j definiert.

In nichtmagnetischen Materialien entsteht die Hall-Spannung durch die Wirkung der Lorentz-Kraft auf die Ladungsträger. Sie ist proportional zur magnetischen Induktion B . Die Absolutgröße und das Vorzeichen werden in Metallen durch die Form der Fermifläche bestimmt. Ist diese kugelförmig, wird die Hall-Konstante $R_{Hall} = \rho_{Hall}/B$ nur durch die Ladungsträgerdichte und das Vorzeichen der Ladung bestimmt [3]. Halls Untersuchungen erstreckten sich auch auf Eisen, welches eine gegenüber Gold und Silber zehnfach größere Hall-Spannung zeigte. Diese stieg mit der Temperatur stark an und war nicht proportional zum Magnetfeld, sondern zur Magnetisierung. Dieser Effekt ist unter dem Begriff anomaler Hall-Effekt bekannt. Er spielt in allen ferromagnetischen Materialien eine Rolle. Der anomale Hall-Effekt ist ein fundamentaler, aber nur unvollständig verstandener Aspekt der Physik metallischer Ferromagnete. Da er nicht von der magnetischen Induktion abhängt, kann er nicht auf die Wirkung der Lorentz-Kraft auf die Ladungsträger zurückgeführt werden. Vielmehr beruht der anomale Hall-Effekt auf der Spin-Bahn-Kopplung und entsteht durch Streuung von

spinpolarisierten Ladungsträgern an Verunreinigungen [4–7] oder durch Streuung von Ladungsträgern an magnetischen Ionen [8, 9]. Der anomale Hall-Effekt konventioneller Ferromagnete wie Eisen, Kobalt und Nickel wurde in den 60er und 70er Jahren intensiv untersucht [10, 11]. Dabei haben sich zwei Mechanismen als maßgeblich für die Beschreibung des anomalen Hall-Effektes herauskristallisiert, das von Smit entwickelte “skew scattering” [6] und der von Berger vorgeschlagene “side jump” [7].

Die wohl wichtigste Entdeckung auf dem Gebiet des Hall-Effektes im letzten Vierteljahrhundert war die Entdeckung des quantisierten Hall-Effektes durch von Klitzing et al. [12]. In zwei-dimensionalen Elektronensystemen großer Reinheit, wie Halbleiter-Heterostrukturen, ist der Hall-Widerstand in hohen Magnetfeldern und bei tiefen Temperaturen quantisiert [13]. Für diesen Effekt und den später entdeckten fraktionalen Quanten-Hall-Effekt [14, 15] wurde jeweils der Nobelpreis für Physik verliehen (v. Klitzing 1985; Laughlin, Störmer und Tsui 1998). Beide Effekte sind die Grundlage eines wichtigen und aktuellen Forschungsgebietes. Ausserdem wird der Quanten-Hall-Effekt von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig zur Definition der Einheit des elektrischen Widerstandes (Ohm) genutzt.

Obwohl zur Zeit seiner Entdeckung dem Hall-Effekt ein praktischer Nutzen abgesprochen wurde¹, findet er heutzutage in vielen Bereichen der Physik und Technik Beachtung. In seiner ursprünglichen Form wird er zur Messung von Magnetfeldern benutzt oder in Halbleitern zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte. Der anomale Hall-Effekt ist aufgrund des aktuellen Interesses an spinabhängigen Transportphänomenen von Bedeutung. Die Frage, wie der Spin-Freiheitsgrad die elektrischen Leitungsprozesse beeinflusst, ist dabei von grundlegendem Interesse und betrifft das Verständnis magnetischer Materialien. Viele Untersuchungen beschäftigen sich mit der Entwicklung einer sogenannten Spinelektronik, in der der elektrische Strom durch den Spin-Freiheitsgrad gesteuert wird [17, 18]. Ausserdem kann der anomale Hall-Effekt als Sonde benutzt werden, um die Magnetisierung von Materialien zu untersuchen [19, 20]. Kürzlich wurde die Existenz eines Spin-Hall-Effektes vorgeschlagen, der auf dem anomalen Hall-Effekt beruht [21, 22].

Seit einigen Jahren ist die Untersuchung des Hall-Effektes zur Beschreibung der Physik von Übergangsmetalloxiden von großem Interesse. In den inneren, nicht aufgefüllten Schalen der Übergangsmetall-Ionen spielen Spin-, Ladungs- und orbitale Freiheitsgrade eine wichtige Rolle. Deren Ordnung, Fluktuation und Wechselspiel sowie ihre Kopplung an das Gitter sind die Ursache komplexer und faszinierender Eigenschaften der Übergangsmetalloxide, z.B die Existenz der Hochtemperatur-Supraleiter [23]. Das ungewöhnliche und bisher unverstandene Verhalten des Hall-Effektes gehört

¹Die Zeitschrift *The Nation* bezeichnete in ihrer Ausgabe von Weihnachten 1879 die Entdeckung als die bedeutendste der letzten fünfzig Jahre und kommentierte [16]: *The new force is exceedingly feeble, so that we cannot predict any practical applications for it.*

zu den stärksten Indikatoren eines neuartigen metallischen Zustandes in diesen Materialien [24, 25]. Im Bereich der magnetischen Übergangsmetallverbindungen sind die dotierten Manganate von besonderem Interesse [26, 27]. Diese zeigen einen Übergang von Para- zu Ferromagnetismus, der mit einem Metall-Isolator Übergang verbunden ist. In dessen Nähe wird der sogenannte kolossale Magnetwiderstand beobachtet. Um dieses Verhalten zu verstehen wurde das Konzept des Doppelaustausches entwickelt [28–30], das ein gleichzeitiges Auftreten von Ferromagnetismus und metallischer Leitfähigkeit beschreibt.

Der in den Manganaten beobachtete anomale Hall-Effekt besitzt eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit und Absolutgröße [31–33]. Die für die konventionellen ferromagnetischen Metalle entwickelten Theorien skew scattering und side jump können dieses Verhalten nur unzureichend beschreiben. Ye et al. [34] schlug deswegen einen neuen Mechanismus vor: Ladungsträger, die sich in einem topologisch nicht-trivialen Spin-Hintergrund bewegen, sammeln eine sogenannte Berry-Phase auf [35]. Diese beeinflusst die Bewegung der Ladungsträger genauso wie die Phase, die durch die Bewegung in einem Magnetfeld aufgesammelt wird [36]². In Anwesenheit einer Spin-Bahn-Kopplung und einer Spinpolarisation der Ladungsträger führt dies zu einem Beitrag zum anomalen Hall-Effekt.

Weiterführende Arbeiten auf der Basis der Theorie von Ye et al. erweisen sich als vielversprechend bei der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse des anomalen Hall-Effektes in dotierten Manganaten [38, 39]. Allerdings spielen beim Übergang vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall zusätzliche Effekte wie polaronische Leitfähigkeit [40] oder Lokalisierung durch magnetische Unordnung [41] eine Rolle. Die Einbeziehung dieser Effekte verkompliziert die Beschreibung des anomalen Hall-Effektes [39]. Es bietet sich daher an, verwandte Systeme zu untersuchen, in denen die letztgenannten zusätzlichen Effekte womöglich eine kleinere Rolle spielen [42, 43]. Ein solches System ist Strontium-dotiertes LaCoO_3 [44, 45]. Reines LaCoO_3 ist ein Isolator, das durch Strontium-Dotierung metallisch und ferromagnetisch wird und dabei einen erheblichen Magnetwiderstand zeigt [46]. Erste Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Dünnschichten zeigen einen aussergewöhnlich großen anomalen Hall-Effekt, der durch die konventionellen Theorien nicht erklärt werden kann [47, 48]³.

In der vorliegenden Arbeit wird der anomale Hall-Effekt sowie der Magnetwiderstand dotierter Kobaltate detailliert experimentell untersucht und mit den verschiedenen theoretischen Modellen verglichen. Hierzu wurde ein Messplatz für die Messung

²In den Hochtemperatur-Supraleitern wird dieser Mechanismus im Zusammenhang mit dem ungewöhnlichen Verhalten des normalen Hall-Effektes diskutiert [37].

³Auch im Anwendungsbereich finden die Kobaltate Interesse. So besitzt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x > 0.3$) eine im Vergleich zu anderen Metalloxiden große Diffusionskonstante für O^{2-} . Da es gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit hat, ist es ein vielversprechendes Kathodenmaterial für Brennstoffzellen und für sauerstoffdurchlässige Membrane [49].

des Hall-Effektes in Magnetfeldern bis zu 17 Tesla im Temperaturbereich 4.2-300 K aufgebaut und in Betrieb genommen. Danach wurden Messungen an Einkristallen des Systems $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ durchgeführt, und zwar sowohl an Metallen ($x = 0.25, 0.30$) als auch an Nicht-Metallen ($x = 0.18$). Weitere Messungen wurden an Polykristallen des Systems $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ durchgeführt.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte. Im zweiten und dritten Kapitel wird die für diese Arbeit benötigte Theorie behandelt, mit den allgemein gültigen Beschreibungen des elektrischen Transports und den verschiedenen theoretischen Modellen für den anomalen Hall-Effekt. Da ein großer Teil der Arbeit in dem Aufbau eines geeigneten Messplatzes bestand, behandelt Kapitel drei die experimentellen Grundlagen und Besonderheiten der Widerstandsmessung im Magnetfeld, bevor im nachfolgenden Kapitel das System LaCoO_3 mit seinen Dotierungsreihen vorgestellt und die wesentlichen physikalischen Eigenschaften skizziert werden. Die Ergebnisse der Messungen werden ab Kapitel fünf vorgestellt, beginnend mit Kalzium dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Polykristallen. Kapitel sechs und sieben behandeln den Widerstand, Magnetwiderstand und anomalen Hall-Effekt von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Einkristallen. Zum Ende werden die Ergebnisse und Schlussfolgerungen in einer Zusammenfassung dargestellt. Zusätzliche Messungen zu Widerstand und Hall-Effekt im gemischten Zustand von verschiedenen supraleitenden Systemen werden im Anhang dokumentiert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die dem elektrischen Transport zugrunde liegenden Gleichungen definiert. Anschließend wird ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Transporttheorie gegeben, angefangen bei der Drude-Sommerfeld-Theorie. Diese mikroskopische Theorie der elektrischen Leitung entstand erst, nachdem J.J. Thomson um 1897 die Entdeckung des Elektrons gelang. Sie beschreibt das Verhalten eines Metalls mit Hilfe der kinetischen Gastheorie als das eines Elektronengases mit frei beweglichen Elektronen und lässt sich für den Transport in einem einfachen Metall verwenden. Die Bloch-Boltzmann-Theorie beachtet zusätzlich den Einfluss eines periodischen Potentials auf die Bewegung und führt das Konzept der Bandstruktur ein. Anschließend werden die für einen Festkörper relevanten Streuprozesse vorgestellt. Zur Beschreibung des Hall-Effektes in Halbleitern wird das Zwei-Band-Modell benutzt, das zum Schluss dieses Kapitels kurz behandelt wird. Für eine Herleitung der diskutierten Gleichungen sei, sofern kein expliziter Verweis angegeben ist, auf die Standardliteratur zu diesem Thema [50–52] verwiesen.

2.1 Definition der Transportgleichungen

Über das Ohm'sche Gesetz wird der Leitfähigkeitstensor $\underline{\sigma}$ definiert:

$$\mathbf{j} = \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{j} die elektrische Stromdichte. \mathbf{E} wird im Folgenden als "elektrisches Feld" bezeichnet und über den Gradienten des chemischen Potentials μ_c der Ladungsträger und des elektrostatischen Potentials Φ definiert:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e} \nabla \mu = \frac{1}{e} \nabla (\mu_c + e \cdot \Phi). \quad (2.2)$$

Hier ist e die elektrische Ladung eines Elektrons. Da im Allgemeinen \mathbf{j} und \mathbf{E} nicht parallel zueinander gerichtet sind, ist $\underline{\sigma}$ ein Tensor zweiter Stufe. In den weiteren Betrachtungen sollen der elektrische Strom $\mathbf{j} = (j_x, j_y, 0)$ und das elektrische Feld in der (x, y) -Ebene eines kartesischen Koordinatensystems orientiert sein und ein äußeres Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ stets in z -Richtung zeigen. Dann genügt es, den Leitfähigkeitstensor als 2×2 -Tensor

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

anzusehen. Zur weiteren Vereinfachung nehmen wir an, dass das betrachtete System isotrop in der (x, y) -Ebene ist. Dann folgt

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma, \quad (2.4)$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \sigma_{Hall}. \quad (2.5)$$

σ_{Hall} wird als Hall-Leitfähigkeit und σ als elektrische Leitfähigkeit bezeichnet.¹

Die sogenannten Onsager-Relationen liefern aufgrund der Annahme der Zeitumkehrinvarianz weitere Beziehungen zwischen den Tensorkoeffizienten. Für die Komponenten des Leitfähigkeitstensors besagen sie

$$\sigma_{ij}(\mathbf{B}) = \sigma_{ji}(-\mathbf{B}); \quad i, j = x, y, z. \quad (2.6)$$

Zusammen mit den Gleichungen 2.4 und 2.5 implizieren sie

$$\sigma(\mathbf{B}) = \sigma(-\mathbf{B}), \quad (2.7)$$

$$\sigma_{Hall}(\mathbf{B}) = -\sigma_{Hall}(-\mathbf{B}). \quad (2.8)$$

Die diagonale (longitudinale) Leitfähigkeit ist also eine gerade Funktion des Magnetfeldes und die nicht-diagonale (transversale) Leitfähigkeit ist eine ungerade Funktion des Magnetfeldes. Diese Eigenschaft wird in Experimenten genutzt, um die longitudinale und die transversale Leitfähigkeit voneinander zu unterscheiden. Indem man die Richtung des Magnetfeldes umkehrt und bei \mathbf{B} und $-\mathbf{B}$ die Spannung misst, können über die unterschiedlichen Symmetrien hinsichtlich der Feldumkehr die beiden Leitfähigkeiten berechnet werden.²

¹In Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes in der hier entworfenen Konfiguration wird σ als transversale Magnetleitfähigkeit bezeichnet. Man spricht von longitudinaler Magnetleitfähigkeit, wenn Strom und Feld parallel sind ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{B}$).

²Es ist zu beachten, dass bei den obigen Vereinfachungen der Leitfähigkeitstensor keine Komponente senkrecht zum Strom hat, also $\mathbf{E} \parallel \mathbf{j}$. Im allgemeinen Fall, also in Kristallen mit nichtkubischer Symmetrie, ist dies nicht richtig.

Im Experiment wird im Allgemeinen der elektrische Strom vorgegeben und die elektrische Spannung gemessen. Dann ist es üblich Gleichung 2.3 zu invertieren und man erhält

$$\mathbf{E} = \underline{\sigma}^{-1} \cdot \mathbf{j} = \underline{\rho} \cdot \mathbf{j}. \quad (2.9)$$

Dies definiert den Widerstandstensor

$$\underline{\rho} = \begin{pmatrix} \rho & \rho_{Hall} \\ -\rho_{Hall} & \rho \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Wiederum wird ein isotropes System vorausgesetzt mit \mathbf{j} und \mathbf{E} in der (x, y) -Ebene. Die Komponenten der Tensoren $\underline{\sigma}$ und $\underline{\rho}$ hängen wie folgt zusammen:

$$\rho = \frac{\sigma}{\sigma^2 + \sigma_{Hall}^2}, \quad (2.11)$$

$$\rho_{Hall} = \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma^2 + \sigma_{Hall}^2}. \quad (2.12)$$

Die Gleichungen 2.9 und 2.10 können auch in der Form

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \rho \cdot \mathbf{j} + \rho_{Hall} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{z} \\ &= \rho \cdot \mathbf{j} + R_{Hall} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{B} \end{aligned} \quad (2.13)$$

geschrieben werden. Hierbei ist \mathbf{z} der Einheitsvektor in z-Richtung und

$$R_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{B} \quad (2.14)$$

die sogenannte Hall-Konstante.

Bei der experimentellen Bestimmung des Hall-Effektes wird zwischen ‘‘adiabatischen’’ und ‘‘isothermen’’ Messbedingungen unterschieden. Nehmen wir an, dass das Hall-Feld in y -Richtung zeigt. Die relevanten Messbedingungen werden dann definiert durch $j_{w,y} = 0$ (adiabatisch) und $\partial_y T = 0$ (isotherm), wobei $j_{w,y}$ die Wärmestromdichte in y -Richtung und $\partial_y T$ der Temperaturgradient in y -Richtung sind. Die Hall-Konstante ist jetzt davon abhängig, ob adiabatisch oder isotherm gemessen wird. Bei adiabatischen Messbedingungen entsteht im Allgemeinen ein endlicher Temperaturgradient in y -Richtung und damit ein elektrisches Feld $E_y = S \cdot \partial_y T$, das zur gemessenen Hall-Spannung beiträgt. Dabei wird S als Seebeck-Koeffizient oder auch Thermokraft bezeichnet. Es lässt sich leicht zeigen [53], dass die adiabatische Hall-Konstante R_{Hall}^{ad} durch

$$R_{Hall}^{ad} = R_{Hall}^{is} + \frac{T \cdot S \cdot Q}{k} \quad (2.15)$$

gegeben ist. Dabei ist R_{Hall}^{is} die isotherme Hall-Konstante, T die Temperatur, Q der Nernst-Koeffizient und k die Wärmeleitfähigkeit. Im tatsächlichen Experiment ist we-

der der adiabatische noch der isotherme Grenzfall verwirklicht. Isotherme Messbedingungen können aber fast erreicht werden, wenn folgende Punkte beachtet werden. Erstens hat die Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern nicht-elektronische Beiträge, z.B. durch Phononen. Da das k im Nenner von Gleichung 2.15 die gesamte Wärmeleitfähigkeit repräsentiert, reduziert sich die Korrektur zum isothermen Hall-Effekt. Zweitens befindet sich die Probe zur Messung meistens auf einem Untergrund, der einen Wärmekurzschluss bewirkt.³ In den weiteren Betrachtungen bezeichnet der Begriff Hall-Effekt immer den isothermen Hall-Effekt.

2.2 Formale Transporttheorie

2.2.1 Drude-Sommerfeld-Theorie

Eine einfache Beschreibung der Transporteigenschaften von Metallen gelingt mit Hilfe der kinetischen Gastheorie. Die Leitungselektronen des Metalls werden dabei auf der Basis der Sommerfeld-Theorie behandelt, also als Gas freier Fermionen.

Die elektrische Stromdichte

$$\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E} = -n \cdot e \cdot \mathbf{v}_D = -n \cdot e \cdot \frac{\mathbf{p}_D}{m^*} \quad (2.16)$$

wird definiert durch die mittlere Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_D bzw. mittleren Driftimpuls \mathbf{p}_D der Ladungsträger, sowie über die Anzahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit n mit der Masse m^* . Die mittlere Driftgeschwindigkeit ergibt sich dabei als Mittelwert aller Teilchengeschwindigkeiten, die im Gleichgewicht verschwindet. Die Bewegungsgleichung für den mittleren Teilchenimpuls lautet [54]

$$\dot{\mathbf{p}}_D = \mathbf{F} + \left[\frac{\partial \mathbf{p}_D}{\partial t} \right]_{St} . \quad (2.17)$$

Dieser Gleichung liegt die Vorstellung zugrunde, dass sich der mittlere Impuls der Elektronen zum einen durch die freie Bewegung der Elektronen unter dem Einfluss äußerer Kräfte \mathbf{F} , zum anderen durch Stöße ändert. Im stationären Zustand, also wenn die Stromdichte \mathbf{j} konstant ist, ändert sich auch der Impuls nicht und damit ist $\dot{\mathbf{p}}_D = 0$. Der Einfluss der Stöße kann in der Relaxationszeitnäherung durch

$$\left[\frac{\partial \mathbf{p}_D}{\partial t} \right]_{St} = -\frac{\mathbf{p}_D}{\tau} \quad (2.18)$$

³Bei auf Substraten aufgewachsenen Filmen wird der Wärmekurzschluss durch das Substrat erzielt. In den Experimenten dieser Arbeit wurden die Kristalle elektrisch isoliert auf eine Kupferplatte geklebt. Die beste Möglichkeit zur Verhinderung von Temperaturgradienten über der Probe ist eine Messung des elektrischen Transports in einer Austauschgasatmosphäre. Letztere Methode wurde am Institut aber erst vor kurzem etabliert.

beschrieben werden. Dabei wird τ als Relaxationszeit bezeichnet und dt/τ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebig herausgegriffenes Elektron nach der Zeit dt einen Stoß erleidet. Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit eines Elektrons nach dem Stoß nicht mit der Geschwindigkeit vor dem Stoß korreliert ist. Für $\mathbf{F} = 0$, also bei alleiniger Wirkung von Stößen, relaxiert ein aus dem Gleichgewicht gebrachtes Elektronengas exponentiell.

Um die Gleichstrom-Leitfähigkeit über Gleichung 2.17 zu berechnen, wird $\mathbf{F} = -e \cdot \mathbf{E}$ gesetzt. Weiterhin gehen wir von einem stationären Strom aus, d.h. $\dot{\mathbf{p}} = 0$. Mit Gleichung 2.16 folgt dann die sogenannte Drude-Formel

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m^*} = \frac{e^2}{\hbar} \frac{n}{k_F} l. \quad (2.19)$$

Dabei wurde $m^* \cdot v_F = p_F = \hbar \cdot k_F$ benutzt, mit k_F als Fermi-Wellenvektor. Die mittlere freie Weglänge wird als

$$l = v_F \cdot \tau \quad (2.20)$$

eingeführt. Die Größe $\hbar/e^2 \simeq 25.812 \text{ k}\Omega$ ist das Widerstandsquant beim Quanten-Hall-Effekt und seine Einheit wird als "Klitzing" bezeichnet. Häufig verwendet wird auch der Begriff der Beweglichkeit μ , definiert über

$$\sigma = n \cdot e \cdot \frac{e \cdot \tau}{m^*} = n \cdot e \cdot \mu. \quad (2.21)$$

Existiert zusätzlich zum elektrischen ein magnetisches Feld, so lautet die Bewegungsgleichung (wiederum im stationären Zustand)

$$0 = -\frac{\mathbf{p}_D}{\tau} + \mathbf{F} = -\frac{m^* \cdot \mathbf{v}_D}{\tau} - e \cdot \mathbf{E} - e \cdot \mathbf{v}_D \times \mathbf{B}. \quad (2.22)$$

Mit $\mathbf{j} = -e \cdot n \cdot \mathbf{v}_D$ und unter der Annahme $\mathbf{j} = (j_x, j_y, 0)$ und $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ folgt

$$E_x = \frac{m^*}{n \cdot e^2 \cdot \tau} [j_x + \omega_c \cdot \tau \cdot j_y], \quad (2.23)$$

$$E_y = \frac{m^*}{n \cdot e^2 \cdot \tau} [-\omega_c \cdot \tau \cdot j_x + j_y]. \quad (2.24)$$

Dabei haben wir die Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{e \cdot B}{m^*} \quad (2.25)$$

eingeführt. Der Widerstandstensor hat dann die folgende Form

$$\underline{\rho} = \frac{m^*}{n \cdot e^2 \cdot \tau} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \cdot \tau \\ -\omega_c \cdot \tau & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

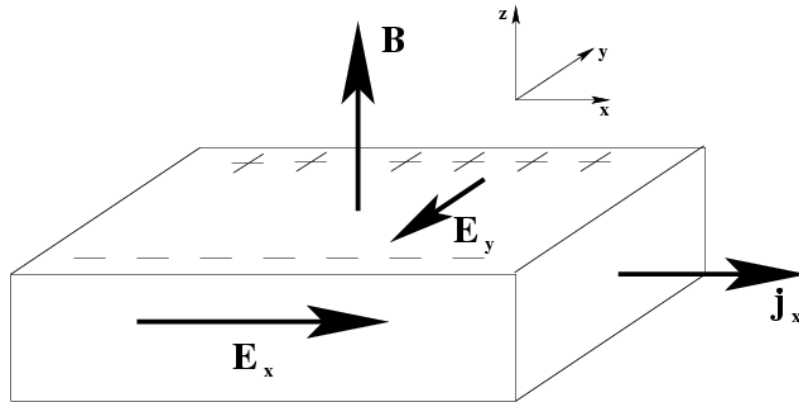


Abbildung 2.1: Einfache Hallgeometrie. Durch Anlegen eines Magnetfeldes B in z -Richtung entsteht bei einem Stromfluss j in x -Richtung zusätzlich zur Widerstandsspannung in Richtung des Stromes eine Spannung in y -Richtung, die Hall-Spannung.

Damit folgt auch

$$\rho = \frac{m^*}{n \cdot e^2 \cdot \tau}, \quad (2.27)$$

$$\rho_{Hall} = \rho \cdot \omega_c \cdot \tau. \quad (2.28)$$

Der Hall-Winkel wird definiert als

$$\tan \alpha_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{\rho} = \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma} = \omega_c \cdot \tau, \quad (2.29)$$

wobei die Gleichungen 2.11 und 2.12 benutzt wurden. Die Hall-Konstante ergibt sich zu

$$R_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{B} = \frac{1}{n \cdot e}. \quad (2.30)$$

Die Hall-Konstante hängt also nur von der Ladungsträgerdichte und vom Vorzeichen der elektrischen Ladung ab.

Anschaulich entsteht das Hall-Feld durch die Bewegung der Ladungsträger in einem Magnetfeld. Dabei wirkt auf die Ladungsträger die Lorentzkraft, welche die Elektronen senkrecht zum Feld und zur ursprünglichen Bewegungsrichtung ablenkt. Es entsteht ein elektrisches Hall-Feld, das der Lorentz-Kraft entgegengerichtet ist und sie im stationären Zustand kompensiert. Offenbar ist $\rho(B) = \rho(B = 0)$, d.h. der Magnetwiderstand

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho(B) - \rho(B = 0)}{\rho(B = 0)} \quad (2.31)$$

verschwindet. Wegen der Existenz des Hall-Feldes verschwindet im Mittel die transversale Kraft auf die Elektronen. Die Elektronen bewegen sich dann wieder, wie im Nullfeld, geradlinig entlang des elektrischen Feldes.

Die in Gleichung 2.25 eingeführte Zyklotronfrequenz ω_c ist charakteristisch für die Bewegung freier Elektronen im Magnetfeld. Aus der Bewegungsgleichung $m \cdot \dot{\mathbf{v}} = -e \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ eines freien Elektrons im Magnetfeld (d.h. bei der Vernachlässigung von Stößen) ergibt sich für $\mathbf{B} = (0, 0, B)$

$$v_x = v_0 \cdot \cos(\omega_c \cdot t), \quad (2.32)$$

$$v_y = v_0 \cdot \sin(\omega_c \cdot t), \quad (2.33)$$

$$v_z = \text{konst.} \quad (2.34)$$

Die Projektion der Bewegung auf die xy -Ebene ist also eine Kreisbahn, die mit der Zyklotronfrequenz ω_c durchlaufen wird. Für Metallelektronen ist die typische Größe von $\omega_c \approx 1.76 \cdot 10^{11} (\text{Tesla} \cdot \text{s})^{-1} \cdot B$, wobei ω_c in $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$ und B in Tesla zu wählen ist. Führen wir nun Stoßprozesse ein, können zwei Fälle unterschieden werden:

1. *Hochfeldbereich:* $\omega_c \cdot \tau \gg 1$

Zwischen zwei Stoßprozessen kann das Elektron die Kreisbahn mehrfach durchlaufen. Der Hall-Effekt hängt dann von der Topologie der Fermioberfläche ab. Offenbar sind die ebenen Wellen, mit denen die Elektronen des freien Elektronengases im Nullfeld beschrieben werden können, in diesem Hochfeldbereich keine guten Eigenzustände mehr. Das Magnetfeld muss im Hamiltonoperator berücksichtigt werden und man findet neue Eigenzustände, die sogenannten Landauzustände. Um Experimente im Hochfeldbereich durchführen zu können, benötigt man sehr reine Proben, die bei sehr tiefen Temperaturen und in hohen Magnetfeldern gemessen werden. In diesem Bereich wurden der Quanten-Hall-Effekt [12] und der fraktionale Quanten-Hall-Effekt [14, 15] entdeckt.

2. *Niedrigfeldbereich:* $\omega_c \cdot \tau \ll 1$

Hier ist die Zeitdauer τ zwischen zwei Streueignissen so kurz, dass das Elektron nur sehr kurze Strecken der Zyklotronbahn durchläuft. Da es zusätzlich nach jedem Streuprozess mit irgendeiner beliebigen Geschwindigkeitsrichtung wieder anfängt, hat die topologische Beschaffenheit der Fermioberfläche keinen nennenswerten Einfluss auf die Bewegung des Elektrons. Man erwartet, dass die ursprünglichen Eigenzustände weiterhin eine gute Wahl sind. Im Niedrigfeldbereich gilt offenbar $\tan \alpha_{Hall} = \omega_c \cdot \tau \ll 1$ und es ergibt sich aus den Gleichungen 2.11 und 2.12:

$$\rho \simeq \frac{1}{\sigma} \quad \text{und} \quad \rho_{Hall} \simeq \frac{\sigma_{Hall}}{\sigma^2}. \quad (2.35)$$

Bei Raumtemperatur ergibt sich für typische Metalle in einem Magnetfeld von

1 Tesla für $\omega_c \cdot \tau \approx 10^{-3}$, sie befinden sich demnach im Niedrigfeldbereich. In reinen Metallen wächst τ allerdings mit abnehmender Temperatur stark an, so dass ein Übergang vom Niedrig- in den Hochfeldbereich als Funktion der Temperatur erfolgen kann.

2.2.2 Bloch-Boltzmann-Theorie

Die Drude-Sommerfeld-Theorie geht von einem Elektronengas aus und berücksichtigt nicht die Bandstruktur realer Festkörper. Die effektive Masse m^* und auch die Verwendung der Fermigeschwindigkeit als Teilchengeschwindigkeit ist in diesem Modell rein heuristisch. Erst durch die Bloch-Boltzmann-Theorie gelingt eine Einbindung der Bandstruktur.

Die elektrische Stromdichte für Elektronen in einem Leitungsband wird ausgedrückt durch [55]

$$\mathbf{j} = -e \int_{1.BZ} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t). \quad (2.36)$$

Hierbei ist \mathbf{k} der Wellenvektor der Bloch-Elektronen, \mathbf{r} der Ort der Elektronen und f die Verteilungsfunktion. Integriert wird über die erste Brillouin-Zone. Für die Geschwindigkeit der Bloch-Elektronen wird die Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (2.37)$$

angenommen, wobei $E(\mathbf{k})$ die Dispersion ist. Im Gleichgewicht ist die Verteilungsfunktion gleich der Fermifunktion f_0 und die Stromdichte verschwindet. Allgemein kann man für die Verteilungsfunktion die sogenannte *Boltzmann-Gleichung* herleiten:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{e}{\hbar} \cdot \mathbf{E} \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}. \quad (2.38)$$

Die Terme auf der linken Seite von Gleichung 2.38 heißen Driffterme, der Term auf der rechten Seite wird Stoßterm genannt. Für die Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen nehmen wir ein räumlich homogenes System an (d.h. $\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$), sowie einen stationären Zustand ($\partial f / \partial t = 0$). In der Relaxationszeitnäherung wird aus dem Streuterm

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (2.39)$$

mit einer \mathbf{k} -abhängigen Relaxationszeit. Diese Näherung beschreibt, wie bei der Drude-Theorie, eine exponentielle Relaxation der Verteilungsfunktion. Mit diesen Näherungen und der üblichen Linearisierung der Boltzmann-Gleichung lässt sich die elektri-

sche Leitfähigkeit berechnen und unter Vernachlässigung der Anisotropie ergibt sich

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot e^2 \cdot \tau \cdot v_F^2 \cdot D(E_F). \quad (2.40)$$

Wird in diese Formel die Zustandsdichte des freien Elektronengases bei der Fermienergie

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (2.41)$$

eingesetzt, ergibt sich wieder die Drude-Formel aus Gleichung 2.19. Man beachte, dass in Gleichung 2.40 die Leitfähigkeit nur mit Größen an der Fermikante in Verbindung gebracht wird.

Die Hall-Leitfähigkeit lässt sich ebenfalls berechnen. Unter Vernachlässigung der Anisotropie ergibt sich dabei

$$\sigma_{Hall} = \frac{2}{15} \cdot B \cdot e^3 \cdot \tau^2 \left[\frac{\partial}{\partial E} (D(E) \cdot v(E)^4) \right]_{E_F}. \quad (2.42)$$

Für freie Elektronen gilt $D \cdot v^4 \propto E^{5/2}$ und Gleichung 2.42 geht in den üblichen Ausdruck $\sigma_{Hall} = \omega_c \cdot \tau \cdot \sigma$ über. Im allgemeinen Fall hängt die Hall-Leitfähigkeit jedoch von der Asymmetrie der Zustandsdichte $D(E)$ und der Gruppengeschwindigkeit an der Fermifläche ab, wird also durch Elektron-Loch Asymmetrie bestimmt.⁴

Für eine allgemeine, anisotrope Fermifläche im Niedrigfeldbereich kann die Entwicklung nach Jones und Zener [54] benutzt werden. Mit Hilfe der Summenkonvention definiert man

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \cdot E_\beta + \sigma_{\alpha\beta\gamma} \cdot E_\beta \cdot B_\gamma + \dots \quad (2.43)$$

Es ist zu beachten, dass $\sigma_{\alpha\beta\gamma} \cdot B_\gamma$ äquivalent zu der bisher definierten Hall-Leitfähigkeit σ_{Hall} ist. Für die Leitfähigkeit und die Hall-Leitfähigkeit in der Relaxationszeitnäherung ergibt sich [54]

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau \cdot v_\alpha \cdot v_\beta \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right), \quad (2.44)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{e^3}{\hbar} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau^2 \cdot v_\alpha \cdot \varepsilon_{\lambda\mu\nu} \cdot v_\lambda \cdot \frac{\partial v_\beta}{\partial k_\mu} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right). \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnet $\varepsilon_{\lambda\mu\nu}$ den total antisymmetrischen Tensor und

$$\hbar \cdot v_\alpha = \frac{\partial \epsilon}{\partial k_\alpha} \quad (2.46)$$

ist durch die Ableitung der Dispersion $\epsilon(\mathbf{k})$ gegeben. Die Relaxationszeit kann aniso-

⁴Bei der Thermokraft ist dies ähnlich. Dort spielt allerdings zusätzlich die Asymmetrie der Streuzeit eine Rolle. Daher können sich das Vorzeichen des Hall-Effektes und das der Thermokraft unterscheiden.

trop sein, d.h. $\tau = \tau(\mathbf{k})$. Die Integration muss über die gesamte Brillouin-Zone durchgeführt werden. Bei bekannter Dispersion werden die obigen Ausdrücke auch häufig diskret (also als Summen) numerisch ausgewertet.

2.3 Streuprozesse

Die Relaxationszeit im Festkörper wird durch die verschiedenen Streuprozesse bestimmt. Wenn die Existenz eines Streuprozesses die anderen Streuprozesse nicht beeinflusst, können die Streuraten τ_i^{-1} der einzelnen, voneinander unabhängigen Streuprozesse nach der Matthiessen-Regel addiert werden:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.47)$$

Es existieren viele verschiedene Streuprozesse, wie die Streuung der Leitungselektronen an strukturellen Defekten des Kristallgitters oder an niederenergetischen Anregungen des Gitters (Phononen). Diese sind im einfachen Metall die dominanten Streuprozesse. Weiterhin streuen Elektronen in magnetisch ordnenden Systemen an Spinanregungen (Magnonen) und es gibt Streuung aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

2.3.1 Defektstreuung

Durch Gitterbaufehler oder Verunreinigungen in Festkörpern wird die Periodizität eines Kristallgitters gestört.⁵ Elektronen können an diesen Defekten streuen. Daraus resultiert ein temperaturunabhängiger Beitrag zum elektrischen Widerstand, der als Restwiderstand ρ_0 bezeichnet wird. Das Restwiderstandsverhältnis

$$RRR = \frac{\rho(300 \text{ K})}{\rho_0} \quad (2.48)$$

ist ein Maß für die Reinheit eines Materials (für Metalle gilt $RRR > 1$, sehr reine Metalle erreichen $RRR \approx 10^6$).

2.3.2 Elektron-Phonon-Streuung

Elektronen streuen auch an Anregungen des Gitters, sogenannten Phononen. Bei Temperaturen weit oberhalb der Debye-Temperatur ($T \gg \Theta_D$) sind alle Phononen angeregt. Temperaturabhängig ist nur die Anzahl der angeregten Phononen, d.h. die Amplitude der Schwingungen. Diese ist

⁵Hier soll nur Potentialstreuung betrachtet werden, keine Spin-Flip-Streuung, welche z.B. beim Kondo-Effekt zu einem temperaturabhängigen Widerstand führt.

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega_D}{k_B T}} - 1} \approx \frac{T}{\Theta_D} \text{ für } T \gg \Theta_D. \quad (2.49)$$

Da der Widerstand proportional zur Anzahl der Streuzentren ist, folgt $\rho_{e-ph} \propto T$ für $T \gg \Theta_D$. Bei tiefen Temperaturen $T \ll \Theta_D$ ist alles sehr viel komplizierter. Hier tragen neben der Anzahl der Phononen auch Umklappstreuungsprozesse, Kleinwinkelstreuung und die Elektron-Phonon-Kopplung zu der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei. Insgesamt ergibt sich $\rho_{e-ph} \propto T^5$. Experimentell wird $\rho_{e-ph} \propto T$ schon für $T < \Theta_D$ beobachtet.

2.3.3 Elektron-Elektron-Streuung

Nach dem Pauli-Prinzip ist die Streuung zweier Elektronen von den Zuständen k_1 und k_2 in die Zustände k'_1 und k'_2 nur dann erlaubt, wenn beide Endzustände unbesetzt sind. Außerdem müssen Anfangs- und Endzustände innerhalb eines Energiebereiches $k_B T$ um die Fermioberfläche liegen. Elektron-Elektron-Streuung ergibt einen Beitrag zum Widerstand mit quadratischer Temperaturabhängigkeit

$$\rho_{e-e} \propto \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2. \quad (2.50)$$

Bei Raumtemperatur kann die Elektron-Elektron-Streuung gegenüber der Elektron-Phonon-Streuung aufgrund der viel höheren freien Weglänge vernachlässigt werden. Da Elektron-Phonon-Streuung für $T \rightarrow 0$ mit T^5 abnimmt, kann Elektron-Elektron-Streuung bei tiefen Temperaturen dominant sein. Sie wird bei vielen Übergangsmetallen beobachtet [56].

2.3.4 Elektron-Magnon-Streuung

In einem magnetischen Material bei $T=0$ bilden die einzelnen Momente ein perfektes, magnetisch geordnetes Spingitter, durch das sich Ladungsträger ungehindert bewegen können. Für $T>0$ entstehen Spinanregungen (sogenannte Magnonen) an denen die Ladungssträger streuen können. Allgemein lässt sich der Widerstandsbeitrag berechnen zu [57, 58]

$$\rho_{e-m} \propto (S - \sigma)(S + \sigma + 1). \quad (2.51)$$

Dabei ist S der Spin eines einzelnen Ions und σ die gemittelte Ausrichtung aller Spins. Bei $T=0$ ist $S = \sigma$ da alle Spins ausgerichtet sind und damit der Elektron-Magnon-Beitrag zum Widerstand gleich Null. Wenn die Temperatur ansteigt, fällt σ und ρ_{e-m} wächst. Bei tiefen Temperaturen unterhalb von T_c gibt dies in gewöhnlichen ferro-

magnetischen Metallen einen Beitrag zum Widerstand [59]

$$\rho_{e-m} \propto T^2. \quad (2.52)$$

Er hat seinen Ursprung in der Emission oder Absorption eines Magnons durch ein Elektron. Dabei kehrt das Elektron seinen Spin um und ändert gleichzeitig seinen Impuls. Die Impulsdifferenz vor und nach der Streuung entspricht dann dem Impuls des Magnons. Dieser Vorgang wird auch Spin-Flip-Streuung genannt.

Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur sind die Spins S vollkommen ungeordnet und $\sigma = 0$. Die Leitungselektronen können an jedem Punkt des Spingitters gestreut werden. Dies gibt nach Gleichung 2.51 einen temperaturunabhängigen Widerstandsbeitrag $\rho \propto S(S + 1)$. Ein System mit einem großen Spin zeigt demnach einen hohen Widerstand, was sich auch experimentell belegen lässt. Die ferromagnetischen Metalle Nickel und Eisen zeigen diese hier beschriebene Temperaturabhängigkeit des Widerstandes [60].

2.4 Hall-Effekt im Zwei-Band-Modell

Es hat sich gezeigt, dass einige Systeme wie Halbleiter oder die Münzmetalle (Kupfer, Silber und Gold) gut durch ein Zwei-Band-Modell beschrieben werden. In diesem Modell existieren zwei unabhängige Bänder mit Ladungsträgern und charakteristischen Mobilitäten. Interbandübergänge sind nicht erlaubt und die Beiträge der beiden Bänder zur Leitfähigkeit werden einfach addiert. Die Ladungsträger im ersten Band haben z.B. eine Ladungsträgerdichte n_1 mit einer Masse m_1 und einer über dem ganzen Band isotropen und konstanten Streuzeit τ_1 , die Ladungsträger im zweiten Band entsprechend n_2 , m_2 und τ_2 . Die elektrische Ladung $|e_1| = |e_2| = |e|$ ist gleich groß, kann aber unterschiedliche Vorzeichen haben. Im Folgenden soll das erste Band aus Löchern und das zweite aus Elektronen bestehen. Abhängig von $\omega_c \tau$ ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten für die Hall-Konstante [3].

- $\omega_c \tau \ll 1$

Mit den Nullfeld-Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 der Löcher bzw. Elektronen ergibt sich.

$$R_{Hall} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (2.53)$$

- $\omega_c \tau \gg 1$

In einem nicht-kompensierten Metall gilt für große Felder

$$\lim_{H \rightarrow \infty} R_{Hall} = \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{n_1 - n_2}, \quad (2.54)$$

während für ein kompensiertes Metall ($n_1 = n_2 = n$) das Verhältnis der Mobilitäten die Hall-Konstante bestimmt,

$$R_{Hall} = \frac{1}{e \cdot n} \cdot \frac{\mu_1^2 - \mu_2^2}{(\mu_1 + \mu_2)^2}; \quad \mu_i = \frac{e_i \cdot \tau_i}{m_i} \quad (i = 1, 2). \quad (2.55)$$

Durch das unterschiedliche Vorzeichen der Ladungsträger in diesem Beispiel entsteht ein Minuszeichen im Zähler. Demnach kann im Zwei-Band-Modell die Hall-Konstante kleiner werden als der Wert für das einfache Metall nach Gleichung 2.30. Dies könnte Ergebnisse an Kupfer bei Raumtemperatur erklären. Dort ist der experimentelle Wert $R_{Hall}^{exp} \approx -5.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/C$ kleiner als der aus dem freien Elektronengas berechnete Wert $R_{Hall}^{th} = -7.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/C$ [3].

Kapitel 3

Der anomale Hall-Effekt

Der anomale Hall-Effekt ist ein fundamentaler Aspekt der Physik von Ferromagneten [3]. Seine theoretische Beschreibung ist sehr komplex, schwierig und bis heute nur unvollständig. Im Folgenden soll ein Abriss der Phänomenologie des anomalen Hall-Effektes sowie die Grundzüge der wichtigsten theoretischen Beschreibungen gegeben werden. Das Verhalten des anomalen Hall-Effektes in den dotierten Manganaten bildet einen zweiten Schwerpunkt. Dazu wird das Doppelaustausch-Modell vorgestellt und der mögliche Einfluss einer Berry-Phase auf den anomalen Hall-Effekt diskutiert.

3.1 Phänomenologie

Der Hall-Effekt in Metallen mit nennenswerter Magnetisierung zeigt ein ungewöhnliches Verhalten, wie es in Abbildung 3.1 dargestellt ist. In kleinen Feldern zeigt sich ein ungewöhnlich starker, linearer Anstieg des Hall-Widerstandes mit dem Magnetfeld, gefolgt von einem zweiten linearen Anstieg mit einer viel niedrigeren Steigung bei

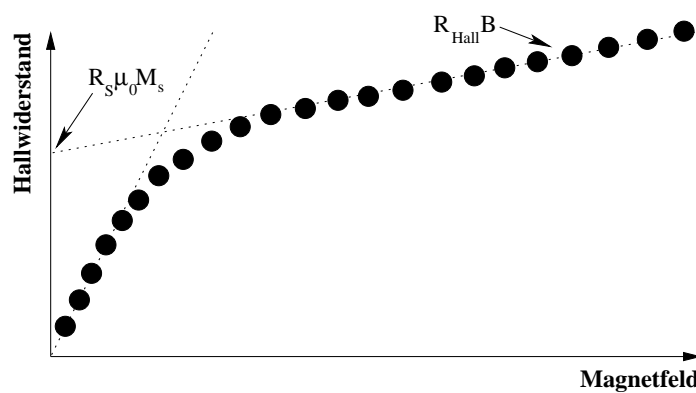


Abbildung 3.1: Schematisches Verhalten des Hall-Widerstandes eines Ferromagneten in Abhängigkeit vom Magnetfeld. $\mu_0 M_s$ ist die spontane Magnetisierung.

höheren Magnetfeldern.¹ Dieser Hall-Effekt kann nicht alleine von der Lorentz-Kraft herrühren. Es muss ein zweiter Beitrag existieren, für den sich der Begriff *anomaler Hall-Effekt* eingebürgert hat. Dieser Effekt findet sich nicht nur in ferromagnetischen Materialien, sondern in allen Substanzen mit großen Momenten, wie z.B. starken Paramagneten oder Antiferromagneten. Der Hall-Widerstand

$$\rho_{Hall} = R_{Hall} \cdot B + R_S \cdot \mu_0 M \quad (3.1)$$

wird durch zwei Beiträge bestimmt. Der erste ist der normale Beitrag zum Hall-Effekt durch die Lorentz-Kraft auf die Ladungsträger mit dem Proportionalitätsfaktor R_{Hall} als Hall-Konstante, während der zweite Beitrag proportional zur Magnetisierung ist [62]. R_S wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als *anomaler Hall-Koeffizient* bezeichnet. Die magnetische Induktion B der Probe ergibt sich durch

$$B = \mu_0 H + (1 - N) \cdot \mu_0 M, \quad (3.2)$$

mit μ_0 als Vakuumpermeabilität und H als äußeres Magnetfeld. Der Entmagnetisierungsfaktor N liegt bei den meisten Experimenten nahe bei eins, so dass im Allgemeinen $B = \mu_0 H$ gesetzt wird.

Experimentell werden der normale und der anomale Beitrag zum Hall-Widerstand durch die Messung des Hall-Widerstandes als Funktion des Magnetfeldes getrennt. In hohen Feldern sättigt die Magnetisierung und der zweite Beitrag aus Gleichung 3.1 wird konstant. Der Hall-Widerstand variiert in diesem Bereich linear mit dem Magnetfeld. Die Steigung ergibt die normale Hall-Konstante R_{Hall} , die Extrapolation zu $B = 0$ liefert den anomalen Hall-Koeffizienten R_S . Dies ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, mit $\mu_0 M_s$ als spontaner Magnetisierung.

Der anomale Hall-Effekt wurde für viele konventionelle Ferromagnete wie Eisen, Kobalt und Nickel sowie für magnetische Legierungen untersucht [63]. Dabei ergeben sich folgende empirische Befunde:

1. Der anomale Hall-Koeffizient R_S kann positiv und negativ sein, sowie ein zu R_{Hall} umgekehrtes Vorzeichen haben.
2. $|R_S|$ ist im Allgemeinen viel größer als $|R_{Hall}|$.
3. Der anomale Hall-Koeffizient R_S ist proportional zum elektrischen Widerstand

$$R_S \propto \rho^n, \quad (3.3)$$

mit einem Wert für n , der zwischen 1 und 2 variiert.

¹Auch der Righi-Leduc-Effekt, das thermische Analogon zum Hall-Effekt, zeigt dieses Verhalten [61].

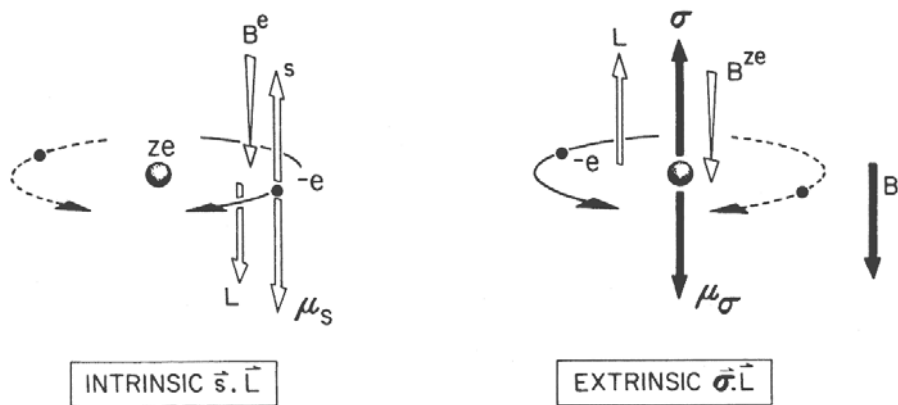


Abbildung 3.2: Schemazeichnungen für intrinsische (links) und extrinsische (rechts) Spin-Bahn-Kopplung zwischen einem Elektron mit der Ladung e und einem Ion mit der Ladung $z \cdot e$. Die durchgezogene Linie hat in beiden Fällen eine niedrigere Energiekonfiguration als die gestrichelte (aus [11]).

- Der Hall-Widerstand ρ_{Hall} eines Ferromagneten wächst mit steigender Temperatur und zeigt bei ca. $0.8 \cdot T_c$ ein Maximum, wobei T_c die magnetische Ordnungstemperatur ist. Oberhalb von T_c im paramagnetischen Bereich fällt der Hall-Widerstand ρ_{Hall} ab.

Obwohl der anomale Hall-Effekt durch Gleichung 3.1 schon 1930 in Beziehung zur Magnetisierung gesetzt wurde [62], benötigte man 20 Jahre bis eine erste theoretische Beschreibung des Phänomens gelang [4]. Im Folgenden werden die wichtigsten theoretischen Modelle vorgestellt, ohne die konkrete Herleitung der Ergebnisse zu wiederholen. Dies kann anhand der entsprechenden Zitate nachvollzogen werden.

3.2 Konventionelle Theorie

Die theoretische Beschreibung des anomalen Hall-Effektes in konventionellen Ferromagneten kann in zwei Kategorien unterteilt werden [11]. Die erste Kategorie umfasst die Beschreibung durch Band-Modelle, wo die itineranten Ladungsträger verantwortlich sind für die elektrischen und die magnetischen Eigenschaften (wie in Eisen, Kobalt oder Nickel). Die zweite Kategorie beinhaltet lokalisierte Modelle, die zwischen Leitungselektronen und magnetischen Ionen unterscheiden (Seltene Erden).

Die intrinsische Kopplung $s \cdot L$ besteht in einem Bänder-Modell zwischen dem intrinsischen Spin s des itineranten Elektrons und seinem Drehimpuls L . Das linke Bild in Abbildung 3.2 zeigt schematisch, wie eine Asymmetrie zu Stande kommt. Ein itinerantes Elektron mit dem intrinsischen magnetischen Moment μ_s (Spin s) wird an einem Ion mit der Ladung $z \cdot e$ gestreut. Aufgrund des Drehimpulses L existiert

im Bezugssystem des Elektrons ein effektives Magnetfeld \mathbf{B}^{ze} , das mit dem magnetischen Moment μ_s des Elektrons wechselwirkt. Die durchgezogene Linie ist dann eine Bahnkurve mit niedrigerer Energie im Vergleich zu der gestrichelten. Für einen vorgegebenen Spin des Elektrons ist die Streuung asymmetrisch oder schräg (engl. skew), weswegen der Begriff “skew scattering” in der Literatur verwendet wird. Ohne Magnetfeld ist die Verteilung der Elektronenspins statistisch. Wenn ein äußeres Feld die itineranten Elektronen spinpolarisiert, entsteht eine bevorzugte Streurichtung in Bezug auf die von Spin und Einfallrichtung des Elektrons aufgespannte Ebene und ein Hall-Feld entsteht.

In einem lokalisierten Modell trägt das Ion im rechten Bild von Abbildung 3.2 ein magnetisches Moment μ_σ . Die extrinsische Wechselwirkung ergibt sich aufgrund der Kopplung zwischen dem magnetischen Moment des Ions μ_σ und \mathbf{B}^{ze} . Letzteres ist jetzt das effektive Feld im Bezugssystem des Ions, das aufgrund der Bewegung des Elektrons entsteht. Wieder ist die durchgezogene Linie die Bahn niedrigerer Energie. Diese Asymmetrie ist nicht abhängig vom Elektronenspin s , sondern von der Ausrichtung der Ionenspins im Kristall. Analog zum intrinsischen Modell entsteht durch ein äußeres Feld eine bevorzugte Streurichtung, bezogen auf die von Ionenspin und Einfallrichtung des Elektrons aufgespannte Ebene.

3.2.1 Itinerante magnetische Elektronen

Ein erstes theoretisches Modell zu der eben vorgestellten intrinsischen Wechselwirkung zwischen itineranten Elektronen und einem Ion wurde von Karplus und Luttinger [4,64] aufgestellt und von Smit [5,6] weiterentwickelt. Ausgangspunkt ist dabei ein Gas von Ladungsträgern, die sich in einem periodischen Potential von unmagnetischen Ionen bewegen. Die Anzahl der Ladungsträger mit Spin up ist größer als die der Ladungsträger mit Spin down. Dieser temperaturabhängige Unterschied in der Besetzung der Spinzustände ist der Grund für die spontane Magnetisierung in Ferromagneten. Die Anwesenheit von Verunreinigungen stört die Periodizität. Die Streuprozesse an den Verunreinigungen sind die oben beschriebenen skew scattering Prozesse. Durch Lösung des Hamiltonoperators mit Spin-Bahn-Kopplung für dieses Problem findet sich für den Hall-Widerstand die Beziehung zwischen dem skew scattering Beitrag zum Hall-Widerstand ρ_{Hall}^{ss} und dem normalen Widerstand [6],

$$\frac{\rho_{Hall}^{ss}}{\rho} = const \cdot \mu_0 M. \quad (3.4)$$

Das bedeutet, dass der anomale Hall-Koeffizient eine lineare Abhängigkeit vom Widerstand besitzt,

$$R_S^{ss} \propto \rho. \quad (3.5)$$

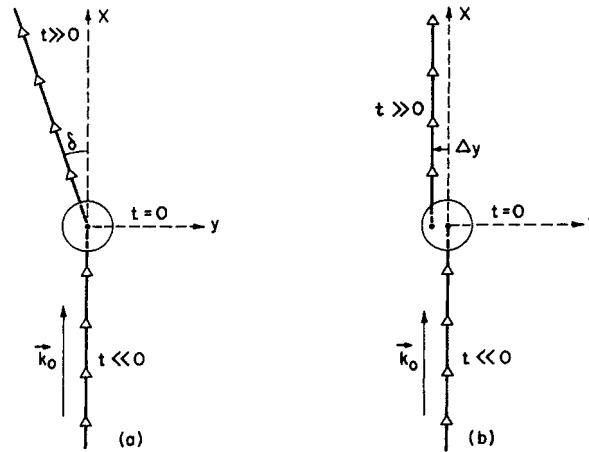


Abbildung 3.3: (a) skew scattering. (b) side jump (aus [7]).

Eine Widerstandsabhängigkeit des anomalen Hall-Effektes ist aufgrund der beschriebenen intrinsischen Wechselwirkung zu erwarten. Da jeder Streuprozess einen Beitrag zur anomalen Hall-Spannung liefert, wächst diese, wenn die Anzahl der Streuprozesse zunimmt.

Ein zweiter Mechanismus, der entscheidend zum besseren Verständnis des anomalen Hall-Effektes beitrug, war der sogenannte “side-jump” von Berger [7, 65]. Er berechnete aus einem quantenmechanischen Ansatz heraus die mittlere y -Koordinate $\langle y \rangle$ eines Elektrons, das durch ein Wellenpaket dargestellt wird. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 3.3. Zu einem Zeitpunkt $t \ll 0$ bewegt sich das Wellenpaket mit einer konstanten Geschwindigkeit entlang einer geraden Linie, die mittlere y -Koordinate $\langle y \rangle$ ist Null. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das Wellenpaket an einem Zentralpotential gestreut und läuft danach für $t \gg 0$ geradlinig weiter. Nach dem Streuprozess existiert ein endliches $\langle y \rangle$, das in zwei Anteile zerlegt werden kann. Der zeitabhängige erste Anteil entspricht einem Elektron, das bei der Streuung einen transversalen Impuls nach rechts oder links erhalten hat. Die Trajektorien vor und nach dem Streuprozess spannen zwischen sich einen Winkel $\delta \approx 10^{-2}$ rad auf. Dieser Effekt entspricht dem von Smit beschriebenen skew scattering. Der zeitunabhängige zweite Anteil von $\langle y \rangle$ ist hingegen äquivalent zu einer kleinen seitlichen Versetzung $\Delta y \approx 10^{-11}$ m, die auf der lokalen Beeinflussung der Wellenfunktion durch die Störstelle bei $t = 0$ beruht. Für die Widerstandsabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten im side jump Modell gilt

$$R_s^{sj} \propto \rho^2. \quad (3.6)$$

Diese Abhängigkeit kann man anhand der Störstellenkonzentration veranschaulichen. In Abbildung 3.4 ist schematisch die Abhängigkeit des skew scattering (links) und

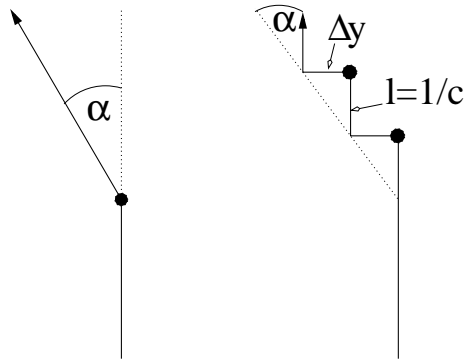


Abbildung 3.4: Streuung an Verunreinigungen. Die Bewegungsrichtung nach der Streuung und die ursprüngliche Bewegungsrichtung schließen den Hall-Winkel $\alpha = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}}$ ein. Links: skew scattering. Rechts: Wiederholter side jump an mehreren Verunreinigungen (nach [11]).

side jump (rechts) von der Störstellenkonzentration gezeigt. Während skew scattering linear von der Störstellenkonzentration c abhängt, ist bei dem side jump der Hall-Winkel

$$\alpha \simeq \frac{\Delta y}{l} \quad (3.7)$$

abhängig von dem Verhältnis der seitlichen Versetzung Δy zu der mittleren freien Weglänge l des Elektrons zwischen zwei Stößen. Da sowohl der Widerstand als auch die reziproke mittlere freie Weglänge proportional zur Störstellenkonzentration sind, besitzt der side jump Beitrag zum Hall-Widerstand ρ_{Hall}^{sj} nach Gleichung 2.29 eine zusätzliche Abhängigkeit vom Widerstand [66]

$$\rho_{Hall}^{sj} \simeq \frac{\Delta y}{l} \cdot \rho \sim \rho^2. \quad (3.8)$$

Welcher der beiden Effekte, skew scattering oder side jump, den anomalen Hall-Effekt dominiert, hängt also von der Störstellenkonzentration und in analoger Weise von der Temperatur (Streuung an Phononen) ab. Bei hohen Temperaturen oder einer großen Störstellenkonzentration wird side jump einen stärkeren Beitrag zum anomalen Hall-Effekt liefern [11].

Da die Beiträge von skew scattering und side jump unabhängig voneinander sind, kann der anomale Hall-Koeffizient ausgedrückt werden durch

$$R_S = A_{ss} \cdot \rho + B_{sj} \cdot \rho^2. \quad (3.9)$$

Dabei sind A_{ss} und B_{sj} Parameter, die von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des jeweiligen Materials abhängen [67]. Experimentelle Vergleiche finden die allgemeinere Relation

$$R_S \propto \rho^n, \quad (3.10)$$

mit $1 \leq n \leq 2$. Diese Proportionalität ist in Abbildung 3.5 in doppeltlogarithmischer Auftragung für Nickelproben verschiedener Reinheit gezeigt [68]. Bei hohen Tempe-

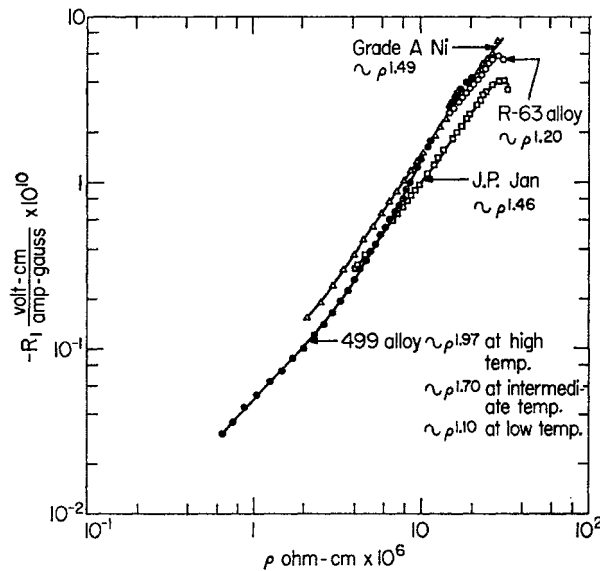


Abbildung 3.5: Korrelation zwischen anomalem Hall-Effekt $R_1 = R_S$ und Widerstand ρ in doppeltlogarithmischer Auftragung für Nickelproben verschiedener Reinheit (aus [68]).

raturen zeigt das reinste Nickel eine $\rho^{1.97}$ Abhängigkeit, was auf einen dominanten side jump Beitrag hinweist. Dieser Beitrag nimmt mit der Temperatur ab und die gleiche Probe zeigt bei tiefen Temperaturen eine fast lineare Abhängigkeit von ρ .

Neue Berechnungen von Crépieux et al. [69], basierend auf der relativistisch exakten Dirac-Gleichung, bestätigen die Ergebnisse bezüglich skew scattering und side jump. Im schwach relativistischen Limes (Terme mit c^{-4} werden vernachlässigt, c ist die Lichtgeschwindigkeit) erhält man aus der Dirac-Gleichung den quantenmechanischen Ansatz von Berger [70]. Der Vorteil der neuen Berechnungen ist, dass skew scattering und side jump gleichzeitig aus der Rechnung hervorgehen, während sie vorher separat berechnet wurden. Außerdem trägt in dieser Berechnung das skew scattering über einen zusätzlichen Korrekturterm ebenfalls zur ρ^2 -Abhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten bei.

Ebenfalls vor kurzem wurde von Hirsch die Existenz eines Spin-Hall-Effekts vorgeschlagen [21, 22]. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung existiert eine asymmetrische Streuung der Elektronen, so dass Elektronen mit einer Spinrichtung, z.B. Spin up, eine größere Wahrscheinlichkeit haben zu einer bestimmten Seite gestreut zu werden als Elektronen mit Spin down. Diese tendieren wiederum zur anderen Seite. Deswegen kommt es zu einem Spinstrom senkrecht zur Stromrichtung und zu einer Anhäufung von antiparallelen Spins an gegenüberliegenden Seiten einer Probe. Für diesen Effekt ist eine Spinpolarisierung nicht nötig, er sollte also ohne äußeres Magnetfeld bemerkbar sein. Ein experimenteller Nachweis gestaltet sich aber schwierig, da die Proben

aufgrund der Spindiffusionslänge δ_S nur sehr schmal sein dürfen. Die Spindiffusionslänge ist die Länge, über die die Spinkohärenz verloren geht.

3.2.2 Lokalisierte magnetische Momente

Die Theorie der intrinsischen Wechselwirkung itineranter Elektronen ist nicht geeignet, um z.B. das Verhalten des anomalen Hall-Effektes der Seltenen Erden zu beschreiben. In diesen Systemen ist die Spinpolarisierung der Leitungselektronen unwesentlich² und der Magnetismus wird von lokalisierten magnetischen Momenten der nicht aufgefüllten 4f-Schalen hervorgerufen. Kondo [8] schlug ein allgemeines Modell extrinsischer Wechselwirkung vor, wie es in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde. Die Ladungsträger (hier s-Elektronen genannt) sind dabei gleichmäßig auf die Zustände mit entgegengesetzten Spins verteilt. Die Ionen haben ein nichtverschwindendes magnetisches Moment aufgrund von lokalisierten f- oder d-Elektronen. Diese magnetischen Momente des räumlich periodisch angeordneten Spingitters sind bei endlicher Temperatur nicht perfekt geordnet. Dadurch wird ein nichtperiodisches Spinpotential erzeugt, an dem die Ladungsträger durch direkte Spin-Spin-Wechselwirkung gestreut werden (bei Smit wurde dieses nichtperiodische Potential durch Verunreinigungen erzeugt). Dieser Mechanismus wird als s-d-Wechselwirkung bezeichnet, welche in magnetischen Systemen den Widerstand durch Streuung der s-Elektronen an d-Elektronen beschreibt [57]. Kondo zeigte, dass für einen orbital entarteten Grundzustand der lokalisierten d-Elektronen durch die Kombination von Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem Spin der d-Elektronen und ihrem Drehimpuls und der s-d- (oder s-f-) Wechselwirkung ein anomaler Hall-Widerstand

$$\rho_{Hall} \propto \langle (M - \langle M \rangle)^3 \rangle \quad (3.11)$$

entsteht. Der Term auf der rechten Seite wird Drei-Spin-Korrelationsfunktion genannt. Er beschreibt die Korrelation zwischen dem Spin des einfallenden Elektrons (Ausgangszustand \mathbf{k}, s), dem Spin des gestreuten Elektrons (Endzustand \mathbf{k}', s') und dem Spin des magnetischen Ions M . Wird zum Beispiel ein Elektron von dem Ausgangszustand $\mathbf{k}, -1/2$ in den Endzustand $\mathbf{k}, +1/2$ gestreut und die Korrelation ist groß, dann ändert sich der lokalisierte Spin von M nach $M - 1$ [70]. Die Temperaturabhängigkeit des anomalen Hall-Effektes wird alleine von der Drei-Spin-Korrelationsfunktion bestimmt. Sie tritt häufig in den verschiedenen theoretischen Beschreibungen des anomalen Hall-Effektes auf und kann unter bestimmten Näherungen berechnet werden. Bei $T=0$ verschwindet sie, da alle Spins ausgerichtet sind. Dann muss auch der Hall-Widerstand verschwinden. Im paramagnetischen Bereich $T > T_c$ findet Kondo für die

²Der Beitrag der Leitungselektronen zur Magnetisierung aufgrund des Paulischen Paramagnetismus kann vernachlässigt werden.

Korrelationsfunktion und damit für den Hall-Widerstand die Beziehung

$$\rho_{Hall} \propto \chi \cdot H \cdot (2J^2 + 2J + 1). \quad (3.12)$$

Dabei ist H die Größe eines äußeren Magnetfeldes und J der Gesamtdrehimpuls des Ions. Der Hall-Widerstand wird dann von der magnetischen Suszeptibilität χ des Seltenen-Erd-Ions bestimmt.

Eine Schwäche von Kondos Modell ist, wie er selbst anmerkt, die Abhängigkeit von der Spin-Bahn-Kopplung des Bahndrehimpulses der Ionen. Wenn dieser Bahndrehimpuls gequencht ist, gibt es keine Spin-Bahn-Kopplung und damit in diesem Modell keinen anomalen Hall-Effekt. Dies widerspricht experimentellen Beobachtungen an Gadolinium, wo ein großer anomaler Hall-Effekt gefunden wird, obwohl das orbitale Moment von Gadolinium vollständig gequencht ist [71, 72].

Maranzana [9] erweiterte das Modell von Kondo, indem er neben der isotropen s-d-Wechselwirkung auch eine d-spin-s-Bahn-Wechselwirkung beachtete. Diese Wechselwirkung beschreibt die Kraft, die auf die itineranten Elektronen wirkt, wenn sie sich in einem Magnetfeld, erzeugt von den magnetischen Momenten der Ionen, bewegen. Diese Beschreibung im Modell der lokalisierten Momente entspricht der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Modell von Karplus und Luttinger. Für den anomalen Hall-Widerstand ergibt sich nach Maranzanas Rechnung wieder Gleichung 3.11. In der Molekularfeldnäherung ist die reduzierte Magnetisierung

$$m = \frac{M_s(T)}{M_s(0)} = B_S(y) \quad (3.13)$$

die Brillouinfunktion mit

$$y = \frac{3 \cdot S}{S+1} \cdot \frac{T_c}{T} \cdot m + \frac{g \cdot \mu_B \cdot S \cdot H}{k_B \cdot T}. \quad (3.14)$$

Dabei bezeichnet T_c die magnetische Ordnungstemperatur, μ_B das Bohr'sche Magneton, g den Lande'schen g-Faktor und S den Gesamtspin des magnetischen Ions. Die Drei-Spin-Korrelationsfunktion lässt sich als zweite Ableitung der Brillouinfunktion darstellen, $\langle (M - \langle M \rangle)^3 \rangle = S^3 \cdot B_S''(y)$. Dies kann in einen Term der spontanen Magnetisierung σ_0 und der induzierten Magnetisierung $\delta\sigma$ aufgeteilt werden,

$$\langle (M - \langle M \rangle)^3 \rangle = S^3 \left[\frac{B_S''(y_0)}{B_S'(y_0)} \cdot m_0 + \frac{B_S'''(y_0)}{B_S'(y_0)} \cdot \delta m \right]. \quad (3.15)$$

Dabei ist $m = m_0 + \delta m$ und für $H = 0$ wird Gleichung 3.14 zu

$$y_0 = \frac{3 \cdot S}{S+1} \cdot \frac{T_c}{T} \cdot m_0. \quad (3.16)$$

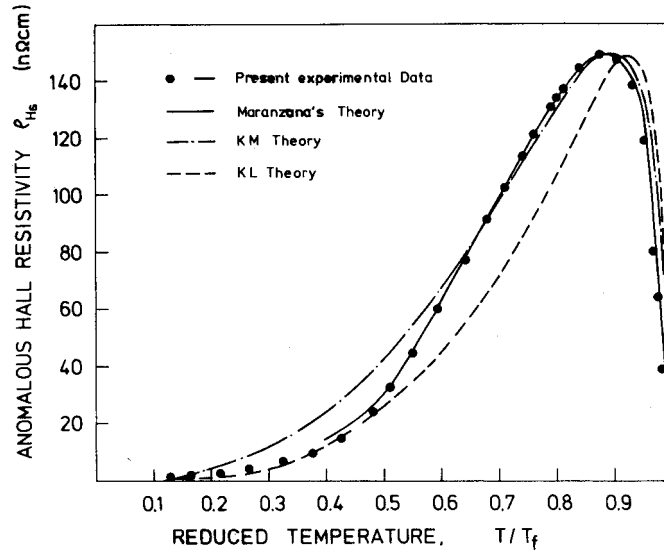


Abbildung 3.6: Anomaler Hall-Widerstand von reinem Nickel (gefüllte Kreise) und theoretische Abhängigkeit des Hall-Widerstandes von der reduzierten Temperatur ($T_f = T_c$). Die durchgezogene Linie repräsentiert Maranzanas Theorie, die Strichpunkt-Linie die Rechnungen von Kagan-Maksimov (KM), und die gestrichelte Linie das Modell von Karplus-Luttinger (KL) (aus [10]).

Die Temperaturabhängigkeit von Gleichung 3.15 spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit des anomalen Hall-Widerstandes wieder. Für einen Spin $S = 1/2$ und $H = 0$ ergibt dies ein Verhalten, wie es in Abbildung 3.6 für den anomalen Hall-Widerstand dargestellt ist. Bei tiefen Temperaturen ist der anomale Hall-Widerstand verschwindend klein, er steigt dann mit der Temperatur stark an und hat ein Maximum bei $0.88 \cdot T_c$. Bei Annäherung an die ferromagnetische Übergangstemperatur fällt er steil gegen Null ab. Die Entstehung des Maximums liegt daran, dass die spontane Magnetisierung für $T > T_c$ verschwindet, während der Vorfaktor der spontanen Magnetisierung für $T \rightarrow 0$ verschwindet. Dies sorgt dafür, dass bei $T = 0$ keine Streuung mehr stattfindet und das magnetische System geordnet ist.

Die Abhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten wurde ebenfalls von Irkhin und Abels'kii [73] mit d-Spin-s-Bahn-Wechselwirkung für einen Ionenspin $S=1/2$ zu

$$R_S = A [M_s^2(0) - M_s^2(T)] \quad (3.17)$$

berechnet. Dabei ist A eine Konstante und $M_s(T)$ die temperaturabhängige spontane Magnetisierung. Diese Abhängigkeit wird auch von Kagan und Maksimov ausgerechnet [74]. Zusätzlich berechnen sie explizit die Temperaturabhängigkeit von R_S und

finden aufgrund von Elektron-Magnon-Streuung bei tiefen Temperaturen

$$R_S \propto T^4 \propto \rho_{e-m}^2; \quad T \ll T_c. \quad (3.18)$$

Wie man anhand von Abbildung 3.6 erkennen kann, beschreibt die Theorie von Maranzana das experimentell bestimmte Verhalten des anomalen Hall-Widerstandes besser als die Theorien von Kagan und Maksimov oder von Karplus und Luttinger. Maranzana betont auch, dass der anomale Hall-Widerstand ρ_{Hall} zwar oberhalb von T_c verschwindet, aber der anomale Hall-Koeffizient R_S oberhalb von T_c einen endlichen Wert annimmt.

3.3 Hall-Effekt in Doppelaustausch-Ferromagneten

3.3.1 Der Doppelaustausch

In Übergangsmetalloxiden mit Perowskitstruktur wie LaMnO_3 oder LaCoO_3 ist das Übergangsmetallion umgeben von sechs Sauerstoffionen O^{2-} , durch die ein Kristallfeldpotential entsteht. Dieses Kristallfeldpotential hat nicht mehr die volle Rotationsinvarianz des freien Ions, weshalb die fünf entarteten Wellenfunktionen der Quantenzahlen $n=3, l=2$ (die 3d-Orbitale) keine Eigenzustände mehr sind. Die neuen Eigenzustände kann man als Überlagerung der Lösungen des freien Ions darstellen. Im kubischen Kristallfeld findet man zwei Energien, die fünffache Entartung ist also aufgehoben. Wellenfunktionen die in Richtung der O^{2-} -Ionen zeigen, haben eine höhere Energie als die Wellenfunktionen die zwischen die O^{2-} -Ionen zeigen. Erstere sind die Wellenfunktionen $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$, sie bilden das zweifach entartete e_g -Orbital. Letztere sind d_{xy} , d_{yz} and d_{zx} , sie bilden das dreifach entartete t_{2g} -Orbital (siehe Abbildung 3.7). Besetzt man die Wellenfunktionen mit Elektronen, dann ergibt sich der Grundzustand aufgrund des Wettstreites zwischen der Kristallfeldenergie und der Hund'schen Kopplung. In LaMnO_3 hat das Mangan-Ion vier Elektronen in den d-Orbitalen. Da die Hund'sche Kopplung hier viel stärker ist als das Kristallfeld, sind die Spins aller Elektronen parallel ausgerichtet. Drei Elektronen sitzen im t_{2g} und werden in der weiteren Betrachtung als lokalisiert angesehen. Ihr Gesamtspin wird als Rumpfspin $S=3/2$ bezeichnet. Ein Elektron sitzt im e_g -Orbital, sein Spin ist aufgrund der starken Hund'schen Kopplung parallel zum Rumpfspin ausgerichtet. Aufgrund der starken on-site Coulomb-Abstoßung ist das e_g -Elektron lokalisiert.

Wenn die dreiwertigen Lanthan-Ionen in LaMnO_3 teilweise durch zweiwertige Ionen wie Strontium oder Kalzium ersetzt werden, ändert formal eine entsprechende Anzahl von Mangan-Ionen ihre Valenz von drei- nach vierwertig. Das e_g -Orbital der vierwertigen Mangan-Ionen ist unbesetzt. In den dotierten Manganaten existiert ei-

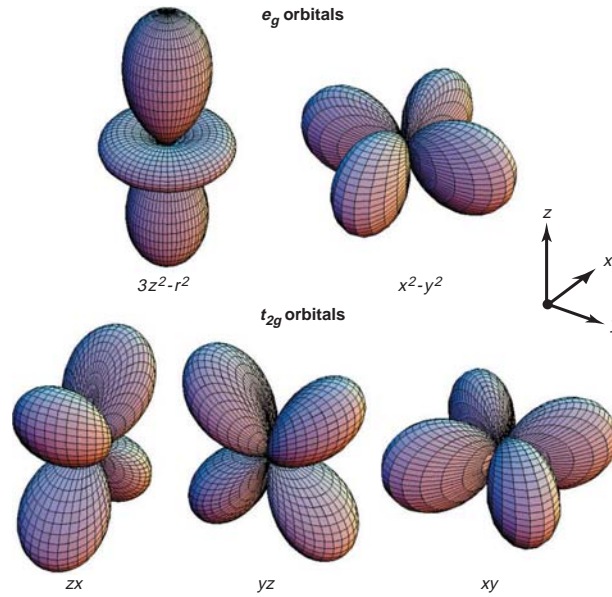


Abbildung 3.7: Die fünf d-Orbitale. Im kubischen Kristallfeld wird die fünffache Entartung in zwei e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) und drei t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) aufgehoben (aus [75]).

ne starke Korrelation zwischen Ferromagnetismus und metallischer Leitfähigkeit [26]. Zener [28, 76] bemerkte, dass die zwei Konfigurationen

$$\psi_1 : \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+} \quad \text{und} \quad \psi_2 : \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+} \quad (3.19)$$

entartet und über das sogenannte Doppelaustausch-Matrixelement verbunden sind. Dieses Matrixelement entsteht durch das Hüpfen eines O^{2-} -Elektrons in das freie e_g -Orbital des Mn^{4+} und des *gleichzeitigen* Hüpfens des e_g -Elektrons von Mn^{3+} auf den frei gewordenen O^{2-} -Platz. Durch die Hund'sche Kopplung hängt das Übergangsmatrixelement davon ab, welchen Winkel die beiden Rumpfspins zueinander haben. Für eine parallele Ausrichtung der Spins ist das Matrixelement groß, während es für antiparallele Ausrichtung verschwindet. Es wird demnach eine ferromagnetische Ordnung induziert um die Delokalisierung des e_g -Elektrons zu ermöglichen.

Der von Kubo und Ohata [77] formulierte quantenmechanische Hamiltonian eines Doppelaustausch-Magneten lautet

$$H = -J_H \cdot \sum_{\substack{i \\ \sigma\sigma'}} (\mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) \cdot c_{i\sigma}^\dagger \cdot c_{i\sigma'} + \sum_{\substack{ij \\ \sigma}} t_{ij} \cdot c_{i\sigma}^\dagger \cdot c_{j\sigma}. \quad (3.20)$$

Der erste Term beschreibt die Hund'sche Kopplung (Kopplungsparameter J_H) zwi-

schen dem Spin des e_g -Elektrons ($\sigma_{\sigma\sigma'}$ ist die Pauli-Matrix) und dem Rumpfspin S_i auf dem i -ten Platz. Der zweite Term repräsentiert den Hüpfprozess des e_g -Elektrons zwischen benachbarten Plätzen i und j . Dabei ist $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) der Operator, der ein Elektron mit dem Spin σ auf dem i -ten Platz erzeugt (vernichtet) und t_{ij} ist das Transfermatrixelement zwischen dem i -ten und dem j -ten Platz. Wenn zwei benachbarte Spins S_i und S_j parallel sind, ist t_{ij} maximal, bei antiparalleler Stellung Null. Allgemeiner gesagt, wenn S_i und S_j zwischen sich einen Winkel θ_{ij} aufspannen, dann lässt sich t_{ij} für Ladungsträger mit Spin 1/2 durch

$$t_{ij} = t \cdot \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (3.21)$$

beschreiben [29, 30].

In den Manganaten beträgt $J_H \approx 1 - 2$ eV und $|t_{ij}| \approx 0.1 - 0.5$ eV [78, 79], was die Bedingung für Doppelaustausch $J_H \gg |t_{ij}|$ gut erfüllt.³ Der Transferterm wird dann als schwache Störung behandelt. Offenbar wird das Hüpfen der e_g -Elektronen und damit elektrische Leitfähigkeit favorisiert, wenn alle Spins parallel ausgerichtet sind. Dies bewirkt ein gleichzeitiges Auftreten von Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit. Beim ferromagnetischen Übergang nimmt der elektrische Widerstand entsprechend stark ab. Durch ein äußeres Magnetfeld werden die Rumpfspins ausgerichtet und Unordnung unterdrückt, so dass dieses Magnetfeld in der Nähe von T_c einen starken Einfluss auf den Widerstand hat. Dieses experimentell nachgewiesene Verhalten wird mit dem Begriff ‘‘Kolossaler Magnetwiderstand’’ bezeichnet, einen Überblick geben die Review-Artikel [80–82].

Auch ohne äußeres Magnetfeld sind die Leitungselektronen in den Manganaten wegen der Hund’schen Kopplung bei $T \ll T_c$ vollständig spinpolarisiert. In Abbildung 3.8 wird das Energiezustandsdiagramm von Nickel mit dem von $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ verglichen. In Nickel, einem itineranten Ferromagneten, existiert ein breites Leitungsband (4.5 eV), das in zwei Spin-Bänder aufspaltet. Aufgrund einer kleinen Austauschenergie (0.6 eV) kommt es zu einer partiellen Spinpolarisierung der Elektronen (11 %). In den Manganaten ist das vergleichsweise schmale Band der Ladungsträger mit Spin up (1.5 eV) getrennt vom Spin down Band, was zu einer vollständigen Polarisation der Ladungsträger führt. Aufgrund der Energielücke μ zwischen der Fermi-Energie E_F und dem untersten freien Zustand im Spin down Band werden Spin-Flip-Streuprozesse exponentiell wie $e^{-\mu/k_B T}$ unterdrückt. Kubo und Ohata [77] betrachteten Zwei-Magnonen-Streuprozesse, die ohne Spin-Flip auskommen. Sie berechneten, dass der Widerstand wie $\rho \propto T^{9/2}$ bei tiefen Temperaturen variiert. Experimentelle

³In einem gewöhnlichen ferromagnetischen Metall gilt $J_H \ll |t_{ij}|$. Die Hund’sche Kopplung kann vernachlässigt werden und Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt die bekannte RKKY-Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins.

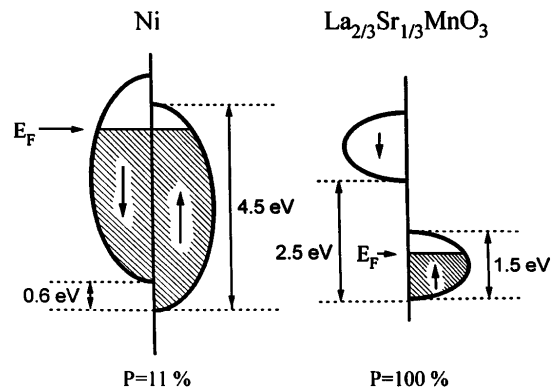


Abbildung 3.8: Energiezustandsdiagramm der Leitungsbänder von Nickel (Ni) und $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (aus [83]).

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in dotierten Manganaten finden die Beziehung $\rho \propto T^{5/2}$. Diese Abhängigkeit lässt sich verstehen als eine Kombination aus einem dominanten Beitrag aufgrund von Elektron-Elektron- oder Elektron-Magnon-Streuung und einem kleinen Beitrag vom Zwei-Magnonen-Streuprozessen [84].

Die wesentliche Physik der Manganate kann mit dem Doppelaustausch-Modell beschrieben werden. Für eine realistische Beschreibung müssen allerdings zusätzliche Effekte berücksichtigt werden [85]. So geht der ferromagnetische Phasenübergang mit einem Metall-Isolator-Übergang einher, oberhalb von T_c im paramagnetischen Bereich sind die Manganate Isolatoren. Dies ist keine Konsequenz des Doppelaustausch-Modells. Zusätzliche Lokalisierungseffekte sind daher notwendig um diese paramagnetisch isolierende Phase zu beschreiben. Hierzu werden polaronische Effekte aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung diskutiert [40]. Dies kann wieder anhand der Wellenfunktionen aus Abbildung 3.7 veranschaulicht werden. Die einzelnen Wellenfunktionen werden durch die Verschiebung der umgebenden O^{2-} -Ionen unterschiedlich beeinflusst. Wenn sich die zwei Apex-Sauerstoffe in Richtung des Übergangsmetall-Ions bewegen, verschiebt sich das $d_{3z^2-r^2}$ zu höherer Energie, das $d_{x^2-y^2}$ zu niedrigerer Energie und die Entartung des e_g -Orbitals wird aufgehoben. Ist das e_g -Orbital nur einfach besetzt, so kann durch die Verzerrung des Gitters die elektronische Energie abgesenkt werden. Dies nennt man einen Jahn-Teller-Effekt. Hüpfte das e_g -Elektron in den dotierten Manganaten nun von einem Ion zum anderen, muss es diese Verzerrung mitnehmen. Diese Kopplung von Elektron und Verzerrung heißt Polaron (in diesem Fall kleines Polaron). Das Polaron hat eine große effektive Masse und kann leicht durch Verunreinigungen lokalisiert werden. Die polaronische Leitfähigkeit wurde von

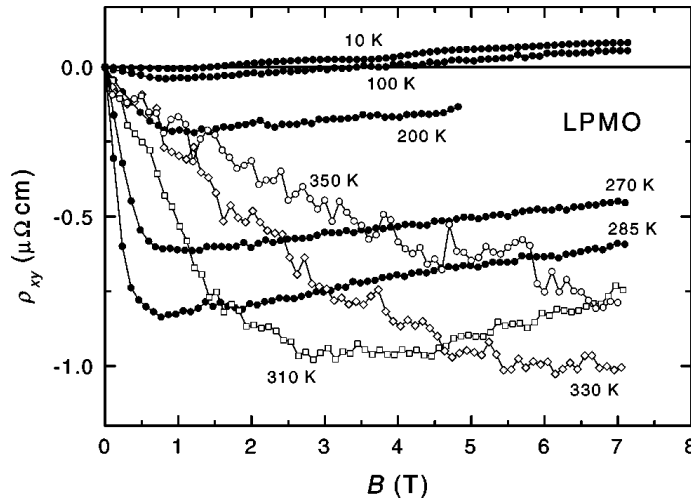


Abbildung 3.9: Hall-Widerstand ρ_{xy} von $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) als Funktion des Magnetfeldes für die angegebenen Temperaturen (aus [39]).

Holstein [86] berechnet, sie verhält sich wie

$$\sigma \propto \frac{1}{T} \cdot e^{-\frac{E_\rho}{k_B \cdot T}}. \quad (3.22)$$

Dabei ist E_ρ nur etwa halb so groß wie die Bindungsenergie eines Polarons.

3.3.2 Anomaler Hall-Effekt in Manganaten

Der anomale Hall-Effekt in dotierten Manganaten ist Gegenstand intensiver Forschung mit teilweise kontroversen Interpretationen [31, 33, 38, 39, 87–94]. Das typische Verhalten des Hall-Widerstandes der Manganate ist am Beispiel $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ in Abbildung 3.9 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen (10 K) im metallischen Bereich wird nur ein positiver, linearer Anstieg des Hall-Widerstandes mit dem Magnetfeld detektiert. Dies entspricht dem normalen Hall-Effekt. Bei höheren Temperaturen bildet sich mit zunehmender Temperatur bei kleinen Feldern ein großer negativer Anstieg aus. Der Hall-Widerstand setzt sich dann gemäß Gleichung 3.1 aus einem anomalen Beitrag, proportional zur Magnetisierung, und dem normalen Beitrag zusammen. Sie sind gut unterscheidbar, weil bei hohen Feldern die Magnetisierung gesättigt ist und nur der positive Anstieg des normalen Hall-Effektes übrig bleibt. Die effektive Ladungsträgerdichte, die aus der normalen Hall-Konstante nach Gleichung 2.30 gewonnen werden kann, ist typischerweise wesentlich größer (0.9-2.4 pro Elementarzelle) als die Ladungsträgerdichte, die sich aus der Dotierung ableitet (0.33 pro Elementarzelle im Beispiel aus Abbildung 3.9). Diese großen Werte werden auf die Form der Fermioberfläche zurückgeführt. Pickett und Singh [95] berechneten die Bandstruktur der

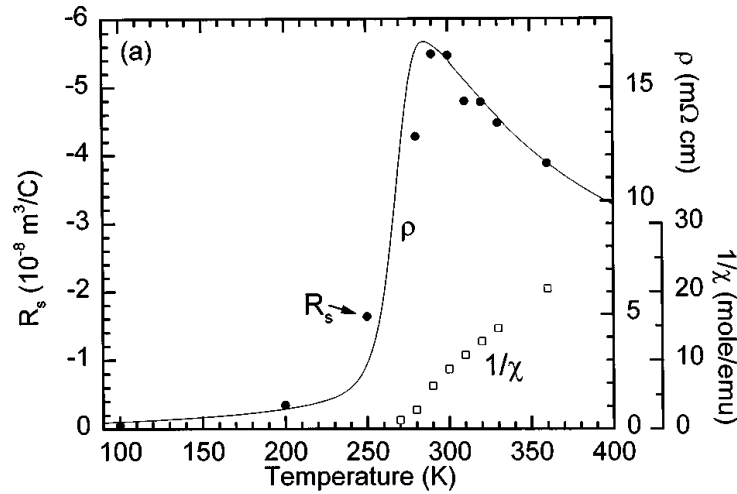


Abbildung 3.10: Anomaler Hall-Koeffizient (gefüllte Kreise, linke y-Skala) im Vergleich zum Widerstand (Linie, rechte y-Skala) von $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Die inverse Suszeptibilität wird durch die offenen Quadrate dargestellt (aus [31]).

1/3-dotierten Manganate bei $T=0$ und fanden ein halb-metallisches Verhalten. Das Hauptspinband besteht aus einer sphärischen Fermi-Oberfläche mit 0.05 Elektronen und einer fast kubischen Fermi-Oberfläche mit 0.55 Löchern. Somit ist die Ladungsträgerdichte größer als der Dotierungsgrad von 0.33. Im Rahmen des Zwei-Band-Modells lassen sich dann die großen Werte für die Anzahl der Ladungsträger pro Einheitszelle mit einem Verhältnis der Mobilitäten $\mu_e/\mu_h = 1.5$ berechnen [33].

Oberhalb der Übergangstemperatur (360 K im Beispiel) sind normaler und anomaler Beitrag zum Hall-Widerstand nicht mehr eindeutig voneinander zu trennen. Erkennbar ist nur ein negativer Anstieg mit einer Linkskrümmung über einen weiten Feldbereich.

Während das Verhalten des Hall-Widerstandes von allen Autoren einigermaßen konsistent beschrieben wird, zeigen sich bei der Interpretation des anomalen Hall-Koeffizienten große Differenzen. Matl et al. [31] finden für $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filme über einen weiten Temperaturbereich einen linearen Zusammenhang zwischen dem anomalen Hall-Koeffizienten und dem Widerstand ($R_S \propto \rho$), wie er in der Abbildung 3.10 gezeigt ist. Diese Abhängigkeit wird auch von anderen Autoren beobachtet [33, 87, 91], während Chun et al. eine $R_S \propto \rho^n$ ($n=1.5-2$) Abhängigkeit bestimmen [93].

Ein anderes Verhalten des anomalen Hall-Koeffizienten als in den eben beschriebenen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filmen finden Lyanda-Geller et al. [39] in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Einkristallen (Abbildung 3.11). Unterhalb von $T_c \approx 360$ K existiert keine Proportionalität zwischen beiden Größen, die beide mit der Temperatur zunehmen. Oberhalb

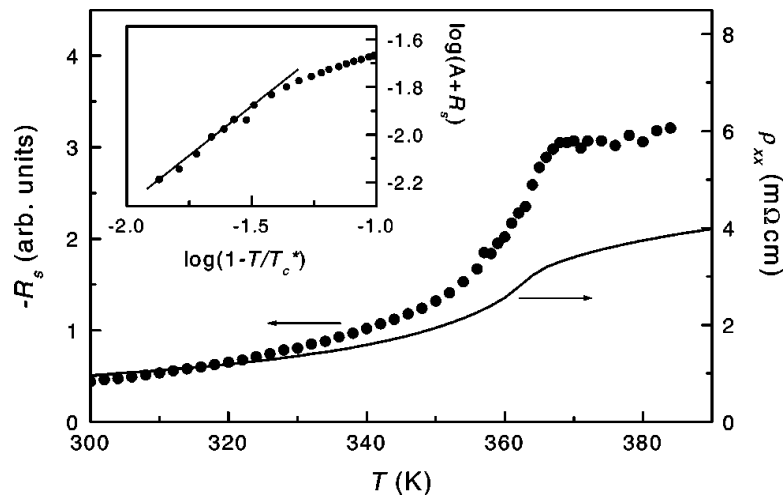


Abbildung 3.11: Anomaler Hall-Koeffizient R_S (Symbole) im Vergleich zum Widerstand (Linie) von $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (aus [39]).

von T_c wird die Steigung des Widerstandes kleiner, er bleibt aber im Gegensatz zu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ metallisch. Der anomale Hall-Koeffizient ist in diesem Temperaturbereich fast konstant.

Trotz einiger Widersprüche lässt sich feststellen, dass die Messungen des Hall-Effektes an den Manganaten folgende Gemeinsamkeiten aufweisen [34]:

1. Während die normale Hall-Konstante R_{Hall} positiv (lochartig) ist, hat der anomale Hall-Koeffizient R_S ein negatives Vorzeichen (elektronenartig). Dies ist ein eher ungewöhnliches Verhalten.
2. R_S steigt mit der Temperatur unterhalb von T_c stark an, erreicht ein Maximum oberhalb von T_c bei $T_{\text{max}} \approx T_c + 30 \text{ K}$ und fällt danach mehr oder weniger stark ab.
3. R_S ist in einem mittleren Temperaturbereich meist proportional zum Widerstand.

Laut Ye et al. [34] können diese Effekte nicht im Rahmen der klassischen skew scattering Theorie erklärt werden, da sie Spin-Flip-Streuung erfordern. In den Manganaten ist aber der Spin-Freiheitsgrad aufgrund der dominanten Hund'schen Kopplung gequencht. Von Ye et al. wurde eine neue Theorie zur Erklärung dieser Phänomene entwickelt, die im Folgenden vorgestellt wird.

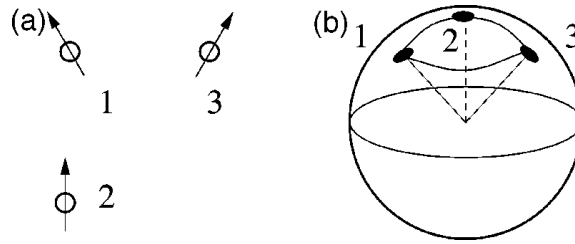


Abbildung 3.12: (a) Spintriade von Mangan-Ionen mit unterschiedlichen Rumpfspinorientierungen. (b) Sphäre mit möglichen Rumpfspinorientierungen (aus [39]).

3.3.3 Berry-Phasen-Theorie des anomalen Hall-Effektes

Wenn sich ein Elektron in einem Festkörper unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes \mathbf{B} bewegt, sammelt es eine Phase auf, die durch das Vektorpotential \mathbf{A} (mit $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$) bestimmt wird. In metallischen Magneten wird eine analoge Phase aufgesammelt, wenn ein Elektron entlang einer nicht koplanaren Spinkonfiguration hüpfet. Diese Phase wird Berry-Phase genannt [35]. Das intrinsische Feld $\mathbf{b} = \partial \times \mathbf{a}$ ergibt sich dann aus der Anordnung der Spins, die ein Eichfeld \mathbf{a} erzeugen. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden. Betrachten wir in Abbildung 3.12 ein Elektron, das entlang der Spinkonfiguration $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ hüpfet. Die von dem Elektron aufgenommene Berry-Phase ist dann proportional zu dem Raumwinkel, der von den drei Rumpfspins aufgespannt wird. Dies entspricht der Spin-Chiralität $\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$ [96,97].

Ye et al. [34] berechneten den Einfluss dieser Berry-Phase auf den anomalen Hall-Effekt für das Doppelaustausch-Modell im Limit $J_H/t \rightarrow \infty$. Bei endlichen Temperaturen ist die Spinkonfiguration gestört durch thermische Fluktuationen. Es entstehen topologische Anregungen, die durch ihre topologische Ladung Q klassifiziert werden⁴. In Abbildung 3.13 ist für drei Dimensionen eine solche topologische Anregung mit $Q = 1$ gezeigt, der sogenannte ‘‘Hedgehog’’⁵. Der Hedgehog ist ein Monopol, bei dem alle Spins radial nach außen zeigen. Der entsprechende Antimonopol mit $Q = -1$ ist der Anti-Hedgehog, bei dem alle Spins radial nach innen zeigen. Die Bindungsenergie zwischen einem Monopol und einem Antimonopol ist endlich und steigt linear mit dem Abstand d an [99]. Dipole, die an Monopolen beginnen und an Antimonopolen enden, werden Skyrmionen genannt. Die Skyrmionendichte n bei tiefen Temperaturen ist temperaturabhängig

$$\langle n \rangle \propto e^{-\frac{E_C}{k_B T}}. \quad (3.23)$$

Dabei ist E_C die Energie eines Skyrmion-Dipols. Sie produzieren eine endliche Spin-

⁴In zwei Dimensionen entspricht die topologische Ladung der Windungszahl [98].

⁵engl. Igel.

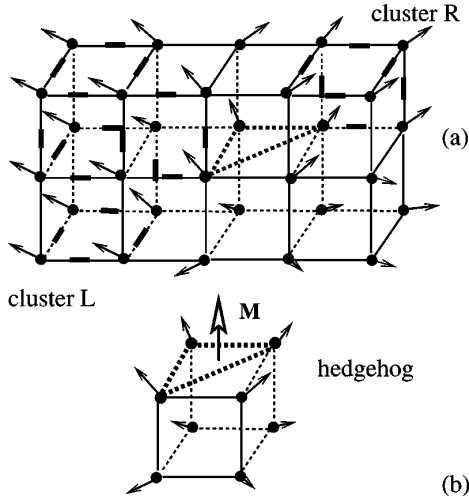


Abbildung 3.13: (a) Zwei Cluster, L und R, in einem Fragment des Untergitters von Mangan Plätzen. Innerhalb eines Clusters ist die Ausrichtung der Rumpfspins fast parallel, Spins in unterschiedlichen Clustern haben stark unterschiedliche Orientierung. An der Grenze zwischen den Clustern können Spinkonfigurationen entstehen, die dem Hedgehog in (b) entsprechen. Die stark gestrichelte Linie in (a) zeigt eine Spintriade, die zur Berry-Phase beiträgt (aus [39]).

Chiralität, die zur transversalen Leitfähigkeit beiträgt. Ohne Spinpolarisation und Spin-Bahn-Kopplung sind die Dipole zufällig ausgerichtet, was im Mittel zu einem verschwindenden Feld \mathbf{b} führt. Bei endlicher Spinpolarisierung koppelt die Spin-Bahn-Kopplung die Orientierung der Skyrmionen an die Spinpolarisation und ein endliches mittleres \mathbf{b} entsteht. Ye et al. [34] berechnen das Verhältnis vom anomalen Hall-Koeffizienten zur normalen Hall-Konstanten in zwei Temperaturbereichen. Bei tiefen Temperaturen finden sie

$$\frac{R_S}{R_0} = -\alpha \frac{\Phi_0}{2\pi} \cdot \frac{\lambda_{SO} \cdot Q^2}{k_B \cdot T} \cdot \frac{a \cdot n_{el}}{g \cdot \mu_B} \cdot e^{-\frac{E_C}{k_B \cdot T}}. \quad (3.24)$$

Dabei ist a die Gitterkonstante, n_{el} die Elektronendichte, g der Lande'sche g-Faktor, $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ das fundamentale Flussquant und λ_{SO} die Spin-Bahn-Kopplungskonstante. α ist die Entropie eines Skyrmion-Dipols der Länge d .⁶ Das Vorzeichen von R_S relativ zu R_0 hängt vom Vorzeichen der Spin-Bahn-Kopplung ab. Im Bereich hoher Temperaturen $k_B T_c, g\mu_B H \ll k_B T \ll J_H$ berechnen Ye et al.

$$\frac{R_S}{R_0} = \frac{\lambda_{SO}}{k_B T} \left(\frac{t}{k_B T} \right)^2 n_{el} (1 - n_{el}) (1 - 2 \cdot n_{el}) C_3, \quad (3.25)$$

wobei C_3 eine Konstante der Größenordnung 1 ist. Aus diesen beiden Resultaten ergibt sich folgendes Bild. Beginnend bei tiefen Temperaturen steigt R_S mit zunehmender Temperatur an. Auch bei T_c ist $dR_S/dT > 0$. Oberhalb von T_c ergibt sich aber $dR_S/dT < 0$, denn die starken thermischen Fluktuationen zerstören die lokalen Kor-

⁶Die Energie E_C eines Skyrmion-Dipols ist unabhängig von der Richtung des Dipols. Diese U(1)-Invarianz impliziert niedrigliegende Anregungen, z.B. sog. Twist-Moden. Diese Twist-Moden führen dazu, dass für $T > 0$ jedes Skyrmion eine große Entropie trägt.

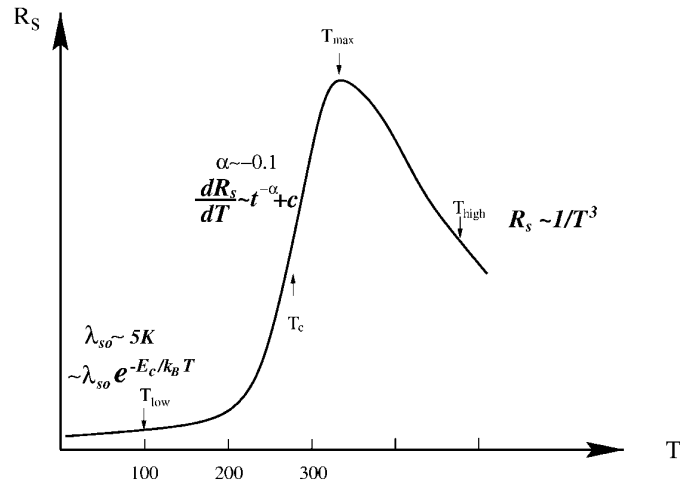


Abbildung 3.14: Von Ye et al. berechnete Temperaturabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten (aus [34]).

relationen, die das Feld \mathbf{b} produzieren. Aus diesem Grund muss R_S ein Maximum bei $T_{max} > T_c$ haben. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

Ye et al. betrachteten bisher den Fall für $J_H \gg 1$, das Leitungsband war vollständig spinpolarisiert. Sie diskutieren qualitativ den Fall, dass J_H nicht sehr groß gegenüber t ist. Dann ist das Leitungsband nur teilweise spinpolarisiert und skew scattering und side jump Beiträge zum anomalen Hall-Effekt sollten aufgrund von Spin-Flip-Streuung existieren. Diese dominieren bei tiefen Temperaturen, da sie mit abnehmender Temperatur langsamer ausfrieren (gemäß einem Potenzgesetz) als die Skyrmionen-Beiträge (exponentiell).

Monte-Carlo-Simulationen für das reine Doppelaustausch-Modell ohne Lokalisierungseffekte im paramagnetischen Bereich wurden von Calderon und Brey durchgeführt [99]. Sie erhielten einen Verlauf von R_S , der dem in Abbildung 3.14 gezeigten qualitativ ähnlich ist, aber die experimentellen Ergebnisse des anomalen Hall-Effektes der Manganate besser beschreibt als die Berechnungen von Ye et al. Der Abfall oberhalb von T_c wird auf thermische Fluktuationen zurückgeführt, die die Richtungsordnung der Skyrmionen zerstören. Calderon und Brey bemerken, dass der Abfall steiler wird, wenn die Polaronenbildung berücksichtigt ist. Allerdings können beide Gruppen im Rahmen dieser Theorie den experimentell festgestellten Zusammenhang zwischen R_S und dem elektrischen Widerstand nicht erklären.

Die Theorie von Ye et al. wurde von der Gruppe um Salamon erweitert [38,39,82]. Dabei beschreiben sie das Widerstandsverhalten oberhalb von T_c nicht durch metallische Leitfähigkeit, sondern durch die Theorie der polaronischen Leitfähigkeit von Holstein [86]. Mit Hilfe der Drude-Relationen schätzen sie, dass der Widerstand die

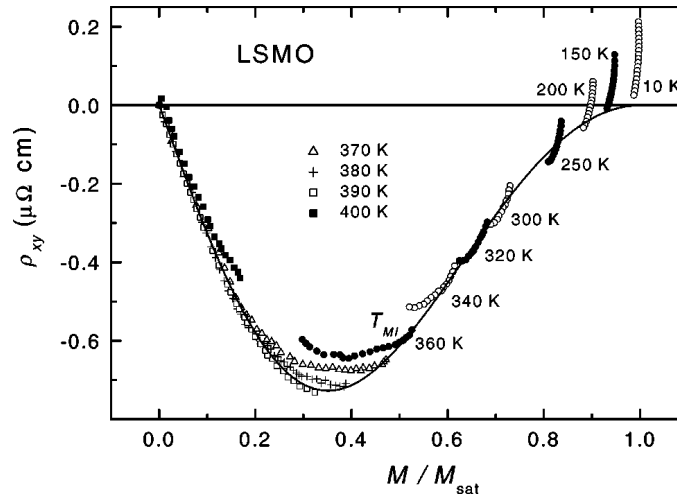


Abbildung 3.15: Hall-Widerstand ρ_{xy} von $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) als Funktion der reduzierten Magnetisierung M/M_{sat} . Die Linie ist ein Fit nach Gleichung 3.26 mit $\rho_{xy}^0 = -3.4 \mu\Omega\text{cm}$. $T_{MI} \simeq T_c$ ist die Übergangstemperatur.

Mott-Ioffe-Regel-Grenze für metallische Leitfähigkeit überschreitet und ein Transport im Bändermodell nicht geeignet ist zur Beschreibung der Manganate in diesem Temperaturbereich. In ihrem Modell finden sie, dass der Hall-Widerstand im gesamten Temperaturbereich nur durch die reduzierte Magnetisierung $m(H, T)$ bestimmt wird,

$$\rho_{xy} = \rho_{xy}^0 \frac{m \cdot (1 - m^2)^2}{(1 + m^2)^2}; \quad m(H, T) = \frac{M(H, T)}{M_{sat}}. \quad (3.26)$$

Dabei bezeichnet M_{sat} die Sättigungsmagnetisierung. Mit dieser Gleichung gelingt es der Gruppe um Salamon den Hall-Widerstand an $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Einkristallen mit verschiedenen Dotierungsionen (A=Ca, Pb, Sr) nur mit einer einzigen Variablen, nämlich der Magnetisierung, zu beschreiben [39]. Dies ist umso bemerkenswerter, als die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ρ und des anomalen Hall-Effektes R_S für die drei Dotierungsionen Unterschiede aufweist.

Kapitel 4

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zur Messung des Widerstands, Magnetwiderstands und Hall-Effekts benötigten experimentellen Techniken und Auswertemethoden vorgestellt. Dazu gehören der von Messungen an anderen Transportgrößen abweichende Aufbau des Messplatzes sowie die Kontaktierung der Substanzen. Eine besondere Problematik stellte die AC-Messung des Widerstandes niederohmiger Proben im Magnetfeld dar, die auch von anderen Arbeitsgruppen [100] beobachtet wird.

4.1 Der Messplatz

Für Messungen des thermischen und elektrischen Transports wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Magnetkryostaten der Firma Cryogenic Ltd, London unter Anleitung von H. Kierspel gemeinsam mit M. Hofmann und C. Zobel aufgebaut, das Prinzip wird in [101] erläutert. Die Magnetkryostaten unterscheiden sich dabei in dem maximal möglichen Magnetfeld. Der erste am Institut verfügbare Kryostat erreicht standardmäßig 9 Tesla, bei Benutzung der λ -Stufe 11 Tesla, während der später in Betrieb genommene Kryostat 15 bzw. 17 Tesla ermöglicht. Für die Messungen in den Kryostaten wurde ein Messstab verwendet, wie er in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Sein Aufbau ist in weiten Teilen identisch mit anderen Transportstäben, das Bauprinzip wird in [102, 103] ausführlich behandelt. Für die Messungen des Hall-Effekts ist es wichtig, dass die plattenförmige Probe senkrecht zum Magnetfeld, welches in der Abbildung 4.1 parallel zum Messstab verläuft, eingebaut ist. Zu diesem Zweck wird am unteren Ende des Stabs eine Platte aus hochreinem Kupfer montiert. Zur elektrischen Isolierung der Probe wird mit sogenannten GE-Varnish ein Streifen handelsübliches Zigarettenpapier auf die Platte geklebt. Auf dieses Zigarettenpapier wird dann wiederum mit GE-Varnish die Probe geklebt. Wegen dieser Platte ist es nicht möglich, den bei Messungen des thermischen Transports häufig verwendeten inneren Strahlungsschild zu montieren, nur der äußere Heizbecher kann verwendet werden.

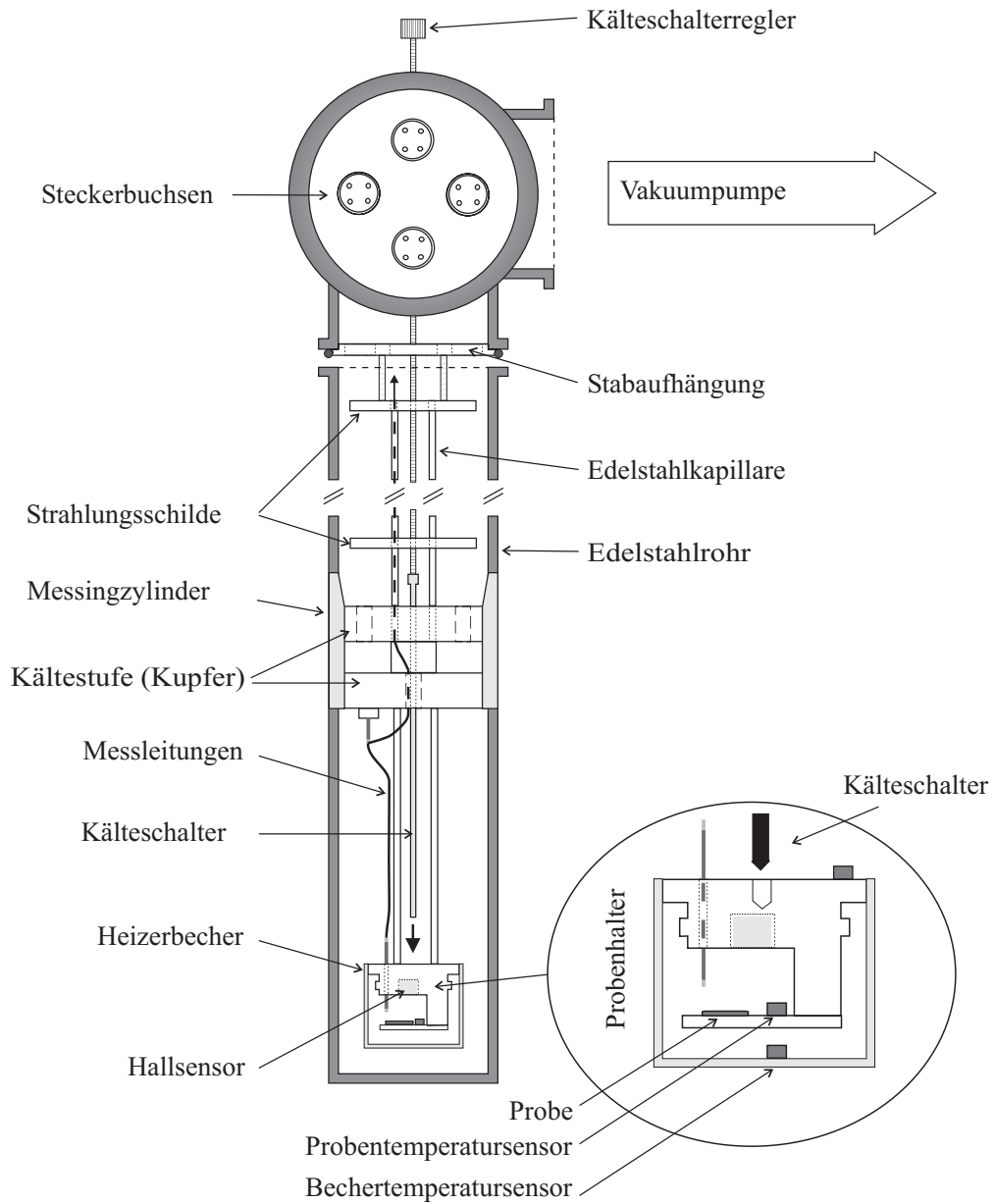


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Messstabes.

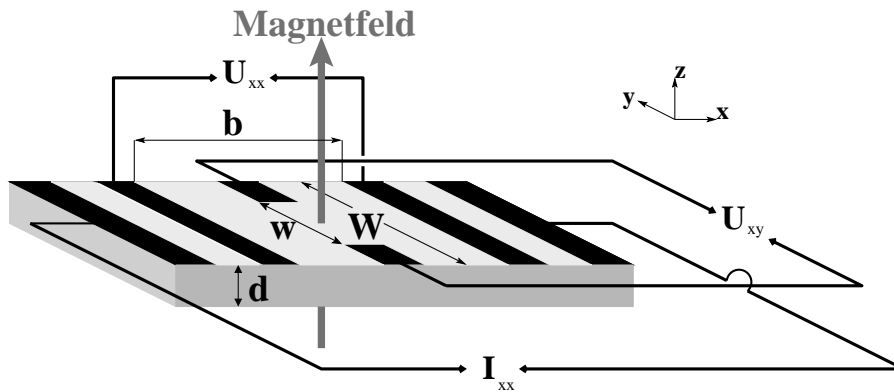


Abbildung 4.2: Verwendete Hall-Geometrie.

Der Stab ist für die Messung von Widerstand und Hall-Effekt nicht ideal, da er für thermische Transportgrößen optimiert wurde. Diese Größen benötigen für die Messung in der Umgebung der Probe ein Vakuum. Um die im Theorieteil beschriebenen isothermen Bedingungen zu erreichen, ist eine Messung des Widerstandes oder Hall-Effektes in einer Austauschgasatmosphäre vorteilhafter. Dieses Prinzip wurde am II. Physikalischen Institut erst im letzten Jahr dieser Dissertation durch die Inbetriebnahme eines “Variable Temperature Inset” (VTI) etabliert [104].

4.2 Die Probenkontaktierung

Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben hauptsächlich um Poly- bzw. Einkristalle handelte, wurden die Proben durch mechanische Bearbeitung in eine für Hall-Messungen geeignete Geometrie gebracht. Zum Zurechtschneiden wurden wahlweise eine Fadensäge oder eine Innenlochsäge benutzt, wobei man mit letzterer exaktere Schnitte erreicht. Anschließend wurden die Proben auf eine Dicke d von ca. 100-200 μm geschliffen. Proben unter 100 μm Dicke sind in der Regel recht schnell zerbrochen. Mit Hilfe der Fadensäge wurden die Proben in eine rechteckige Form gebracht. Danach wurde mit Streifen aus Aluminiumfolie eine Maske aufgelegt, die mit 50-100 nm Silber bedampft wurde. Dadurch erhält die Probe ein Aussehen wie es in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt ist. Um ein möglichst gleichmäßiges Stromprofil zu erreichen, wurden die beiden äußeren Stromkontakte über die gesamte Breite W der Probe angelegt. Gleiches gilt für die zu den Stromkontakten benachbarten Spannungskontakte, die die Länge b voneinander entfernt sind. In der Mitte befinden sich die beiden Hall-Kontakte. Sie sind in y -Richtung die Länge w voneinander entfernt. Zur Messung wird üblicherweise ein Strom I_{xx} durch die Probe geschickt und U_{xx}

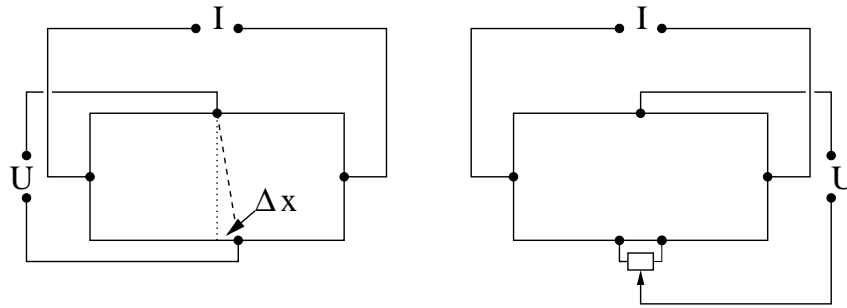


Abbildung 4.3: Messung der Hall-Spannung mittels 4-Punkt-Methode (links) oder 5-Punkt-Methode (rechts).

bzw. U_{xy} gemessen. Daraus gewinnt man den Widerstand

$$\rho_{xx} = \frac{E_{xx}}{j_{xx}} = \frac{U_{xx}}{I_{xx}} \cdot \frac{W \cdot d}{b} \quad (4.1)$$

und den Hall-Widerstand

$$\rho_{xy} = \frac{E_{xy}}{j_{xx}} = \frac{U_{xy}}{I_{xx}} \cdot \frac{W \cdot d}{w}. \quad (4.2)$$

Idealerweise sollte $W \simeq w$ sein, in der Realität wurden typischerweise $W \approx 2.5$ mm und $w \approx 1.5$ mm erreicht. Es wurden $50 \mu\text{m}$ dünne Kupferdrähte mit Hilfe eines 2-Komponenten Silberepoxid-Klebers auf die silberbedampften Zonen der Probe kontaktiert. Dazu wird die Probe auf einen LötKolben gelegt. Jeder Draht wird in den Kleber getaucht und auf die Probe gedrückt. Anschließend wird der LötKolben eingeschaltet und auf die niedrigste Temperatur des LötKolbens (~ 150 K) eingestellt. Dadurch härtet der Kleber aus, was sich an einem sinkenden Widerstand zwischen zwei kontaktierten Drähten beobachten lässt. Nach dem Erkalten der Probe wird mit jedem weiteren Draht genauso verfahren, bis alle Zonen kontaktiert sind. Zum Schluss wird die Temperatur des LötKolbens auf 300-350 K erhöht und der Kleber solange ausgeheizt, bis die Kontaktwiderstände $1\text{-}2 \Omega$ betragen. Jetzt kann die Probe in den Stab eingebaut und gemessen werden.

4.3 Die Messung

In dieser Arbeit wurde nur die sogenannte 4-Punkt-Methode verwendet wie sie in der Abbildung 4.3 links zu erkennen ist. Das Problem dieser Methode ist, dass durch den Ausrichtungsfehler Δx zwischen den beiden Hall-Spannungskontakten bei der Messung der Hall-Spannung immer ein zu Δx proportionaler Anteil des normalen Widerstands mitgemessen wird. Dieser kann sehr viel größer sein als die Hall-Spannung.

Um diesen Anteil wieder herauszufiltern, bedient man sich der Onsager-Relationen (siehe Gleichung 2.6 auf Seite 6) und misst die Hall-Spannung bei positiven und bei negativen Magnetfeldern ($\pm B$). Der Hall-Widerstand ergibt sich dann aus

$$\rho_{Hall} = \frac{\rho_{xy}(+B) - \rho_{xy}(-B)}{2}. \quad (4.3)$$

Eine andere Methode ist die sogenannte 5-Punkt Methode [105]. Hier wird über ein Potentiometer die Δx entsprechende Spannung kompensiert. Dies lässt sich praktisch erreichen, indem die gemessene Spannung ohne angelegtes Magnetfeld mit dem Potentiometer auf Null abgeglichen wird, da es ohne Magnetfeld keine Hall-Spannung geben kann. Der Vorteil wäre theoretisch, dass nur eine Feldrichtung gemessen werden muss um die Hall-Spannung zu erhalten. In der Praxis zeigte sich jedoch, dass auch bei der 5-Punkt-Methode eine Feldumkehr nötig war, denn der Abgleich fluktuierte für verschiedene Temperaturen. Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Messungen des Hall-Widerstandes wurden deswegen mit der beschriebenen 4-Punkt-Methode durchgeführt.

4.4 AC und DC Messmethoden

Sowohl der Widerstand als auch der Hall-Widerstand können mit Gleichstrom (DC) oder Wechselstrom (AC) gemessen werden. Bei der DC-Methode konnten mit den für diese Arbeit verwendeten Nanovoltmetern (Keithley 182 & 2182) auch sehr kleine Spannungen noch gut aufgelöst werden. Dies war in früheren Arbeiten noch ein Problem. Um auftretende Thermospannungen zu kompensieren, muss bei einer DC-Messung der Strom umgepolt werden. Die resistive Spannung ergibt sich dann nach

$$U(I) = \frac{U(+I) - U(-I)}{2}. \quad (4.4)$$

Alle Messungen an den Kobaltaten wurden mit der DC-Methode aufgenommen. Bei der Etablierung der AC-Methode im Magnetfeld traten nämlich erhebliche Probleme mit einem Lock-In-Verstärker auf. Wie man in Abbildung 4.4 sehen kann, steigt der AC-Messwert des Widerstandes eines Kupferdrahtes im Magnetfeld viel stärker an als der DC-Messwert. Eine Erklärung liefert das Ansteigen der Phase des Lock-In. Dieser Phasenwinkel zeigt das Verhältnis von Ohm'schem Anteil des Messsignals zum kapazitiven bzw. induktiven Anteil. Beträgt dieser Winkel wie in der Abbildung gezeigt fast 90° , so wird das Signal von den kapazitiven bzw. induktiven Anteilen dominiert. Dieser Effekt machte eine AC-Messung von Proben mit niedrigem Widerstand (μV -Bereich am Lock-In) unmöglich. Um die Ursache dieser Probleme zu ermitteln, wurden folgende Möglichkeiten untersucht:

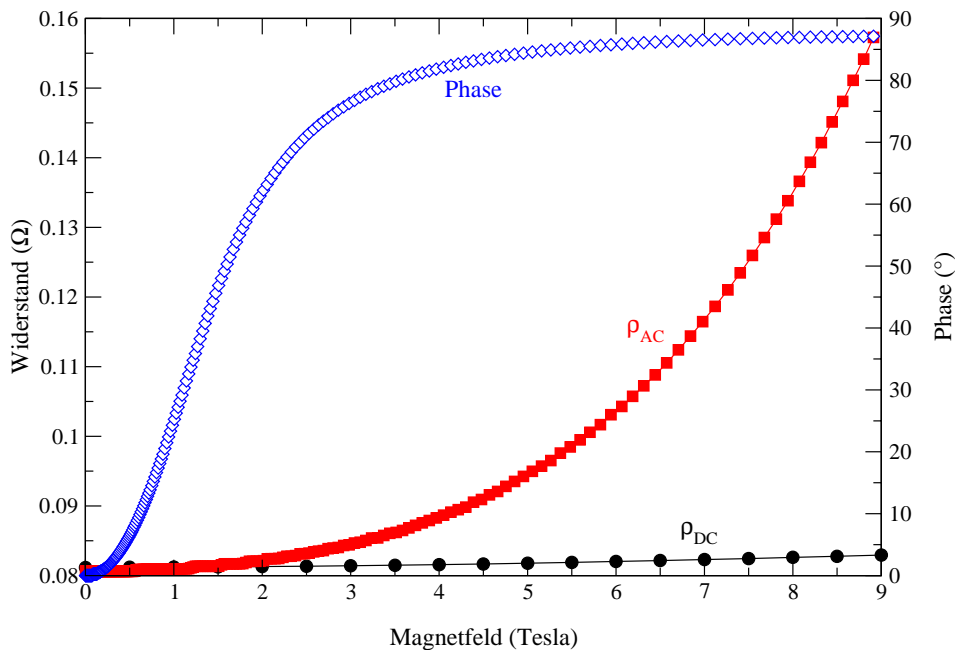


Abbildung 4.4: Vergleich von AC- (gefüllte Quadrate) und DC-Widerstand (gefüllte Kreise), gemessen an einem Kupferdraht. Die linke Skala zeigt den Messwert des Widerstandes (genauer $\frac{U}{I}$), die rechte Skala die Phase des Lock-In Verstärkers (offene Rauten) bei der AC-Messung.

- Um einen Geräteschaden bzw. ein Problem der Digitalisierung des Lock-In-Verstärkers auszuschließen, wurde das Gerät (Stanford SR-830) durch andere im Institut befindliche Lock-In-Verstärker (sowohl analoger als auch digitaler Art) ersetzt. Alle Geräte lieferten jedoch eine ähnliche Phasenverschiebung. Messungen bei verschiedenen AC-Frequenzen ($17 \leq f \leq 300$ Hz) zeigten alle eine Phasenverschiebung.
- Es wurden Messungen mit identischem Aufbau in den beiden zur Verfügung stehenden Kryostaten durchgeführt. Auch diese Messungen zeigten keinen Unterschied.
- Die Zuleitungskabel vom Lock-In zum Messstab und die Zuleitungen im Stab wurden ersetzt. Aber auch dies hatte keinen Einfluss auf die Phasenverschiebung.
- Verschiedene Testsubstanzen wurden gemessen, die einfachste davon ein $50 \mu\text{m}$ dünner Kupferdraht. Seine Messkurve ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Alle Proben zeigten jedoch das starke Abweichen des AC-Messwertes des Widerstandes vom DC-Wert im Magnetfeld.

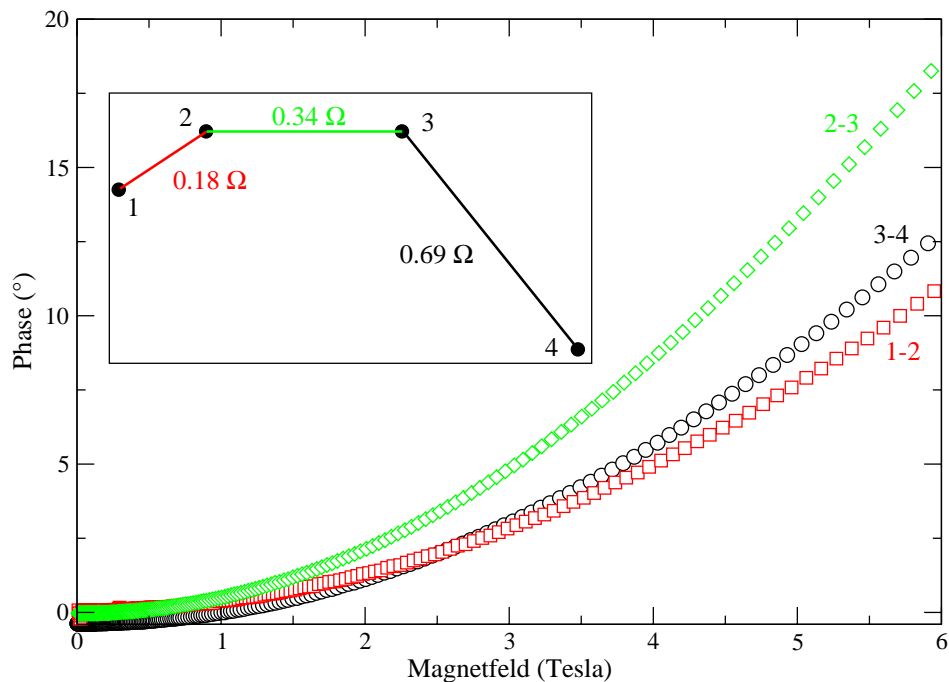


Abbildung 4.5: Phasenmessung eines Kupferdrahtes ($\varnothing=50 \mu\text{m}$) an drei Teilstücken in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei 100K. Der kleinste Widerstand hat auch die kleinste Phasenverschiebung. Der Inset zeigt eine Schemazeichnung des kontaktierten Drahtes.

- Es wurden verschiedene Probenstäbe benutzt, auch Stäbe mit einem anderen Aufbau als dem hier verwendeten [104], der Effekt blieb jedoch ähnlich.

Ein Hinweis auf die mögliche Ursache findet sich in [106]. Durch ungenügend befestigte Proben und Probenzuleitungen kann es zu Vibrationen derselben kommen. Dies führt in einem äußeren Magnetfeld zu induzierten Spannungen, die quadratisch vom äußeren Magnetfeld abhängen. Die Phasenverschiebung kann bis zu 90° groß werden. Um diese These zu überprüfen, wurde ein Kupferdraht an vier verschiedenen Stellen kontaktiert (siehe Inset von Abbildung 4.5). Die resultierenden drei Teilstücke hatten alle einen unterschiedlichen Widerstand (unterschiedliche Länge), näherungsweise gilt $R_{3-4} \approx 2 \cdot R_{2-3} \approx 4 \cdot R_{1-2}$. Laut der Aussage von [106] hätten die Vibrationen bei allen Teilstücken gleich wirken sollen und die Phasenverschiebung wäre beim Teilstück R_{3-4} am kleinsten gewesen, da es den größten Widerstand von allen hat. Das Experiment ergab aber, wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist, dass die Phasenverschiebung beim kleinsten Widerstand R_{1-2} am kleinsten ist. Außerdem hat das mittlere Teilstück R_{2-3} die größte Phasenverschiebung, d.h. eine Korrelation zwischen der Größe des Widerstandes und der Phasenverschiebung ist nicht eindeutig. Es könnten also auch Kontaktwiderstände eine Rolle spielen, obwohl dies in dem Kupferdrahtexperiment nur schwer vorstellbar ist.

Da für dieses Problem keine Lösung gefunden wurde, wurde auf die zeitaufwändigere DC-Methode zurückgegriffen. Sie bot für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine genügend gute Auflösung.

4.5 Messung des anomalen Hall-Koeffizienten

Um aus der Messung des Hall-Widerstandes Rückschlüsse auf den anomalen Hall-Effekt ziehen zu können, muss die Magnetisierung der jeweiligen Substanz bekannt sein. Diese Messungen an den dotierten Kobaltaten wurden von M. Kriener [107] und J. Baier [108] in einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (maximal mögliches Feld von 6.5 Tesla), dem S600X der Firma Cryogenic, durchgeführt. Ergänzende Messungen stammen von R. Klingeler [109] und wurden in einem von M. Hücker [110] entwickelten "Vibrating Sample Magnetometer" (VSM, maximal mögliches Feld von 14 Tesla) durchgeführt. Für die Beschreibung des jeweiligen Messprinzips und des Messaufbaus sei auf die genannten Zitate verwiesen.

In SI-Einheiten wird die molare Magnetisierung M_{mol} in $\frac{Am^2}{mol}$ angegeben. Für die Berechnung des anomalen Hall-Effekts wird die Magnetisierung aber als $\mu_0 M$ mit der Einheit Tesla benötigt. Um die beiden Größen ineinander umzurechnen, muss der Wert für M_{mol} durch das molare Volumen V_{mol} geteilt werden. Die Umrechnung erfolgt über

$$\mu_0 \cdot M_{mol} \cdot \frac{1}{V_{mol}} = \mu_0 \cdot M_{Vol} = M_{Tesla}. \quad (4.5)$$

In der Literatur wird die Magnetisierung häufig auch als Anzahl Bohr'scher Magnetonen pro Formeleinheit angegeben, z.B. bei den Kobaltaten als μ_B/Co . Um daraus auf die benötigte Einheit Tesla zu kommen, muss in der Gleichung 4.5 auf der linken Seite ein zusätzliches μ_B multipliziert werden. Ist im Folgenden von der Magnetisierung die Rede, ist $\mu_0 M$ gemeint.

Der Hall-Widerstand wird definiert als

$$\rho_{Hall} = R_{Hall} \cdot B + R_S \cdot \mu_0 M(B) \quad (4.6)$$

(siehe Theorieteil). Dabei ist zu beachten, dass die Bestimmung von Hall-Widerstand und Magnetisierung bei äquivalenten Magnetfeldern durchgeführt wird, die aufgrund der Entmagnetisierungsfelder nicht die gleichen Felder sein müssen. Allgemein unterscheidet man drei Größen, die magnetische Induktion B_∞ weit entfernt von der zu untersuchenden Probe, B_a in der Nähe der Probe und B_i im Inneren der Probe. Es gilt

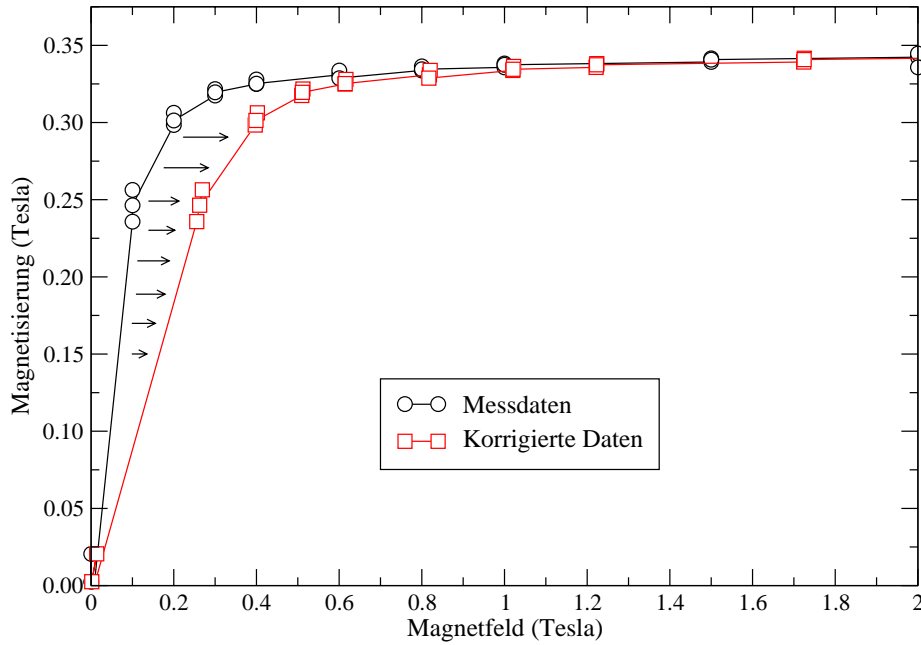


Abbildung 4.6: Gemessene und mit $N^{Hall} - N^{Squid} = \frac{2}{3}$ korrigierte Magnetisierungskurve von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ bei 4 K.

die Beziehung

$$B_a = B_\infty - N \cdot \mu_0 M. \quad (4.7)$$

Dabei bezeichnet N den Entmagnetisierungsfaktor der Probe [111]. Da die zur Untersuchung des Hall-Effektes und der SQUID-Magnetisierung verwendeten Proben unterschiedliche Form hatten, müssen ihre Entmagnetisierungsfaktor N^{Hall} und N^{Squid} berücksichtigt werden. Beide Probe müssen in ihrer Umgebung das gleiche Feld sehen

$$B_\infty^{Squid} - N^{Squid} \cdot \mu_0 M = B_a^{Squid} = B_a^{Hall} = B_\infty^{Hall} - N^{Hall} \cdot \mu_0 M. \quad (4.8)$$

Daraus folgt, dass eines der beiden angelegten Felder renormiert werden muss:

$$B_\infty^{Hall} = B_\infty^{Squid} + (N^{Hall} - N^{Squid}) \cdot \mu_0 M \quad (4.9)$$

Um das äußere SQUID-Magnetfeld an das äußere Hall-Magnetfeld anzupassen, müssen die Entmagnetisierungsfaktoren ermittelt werden. Da die typische Hall-Geometrie eine dünne Platte ist, kann man den Entmagnetisierungsfaktor über den eines allgemeinen Ellipsoids nähern. Die Halbachsen des Ellipsoid sind a, b und c mit $a \geq b \geq c$. In unserer Probengeometrie entspricht c der Dicke d der Probe (typischerweise $100\text{-}200 \mu\text{m}$), a und b sind die Breite bzw. Länge der Probe (jeweils $\geq 2\text{mm}$). Für die von uns erfüllte

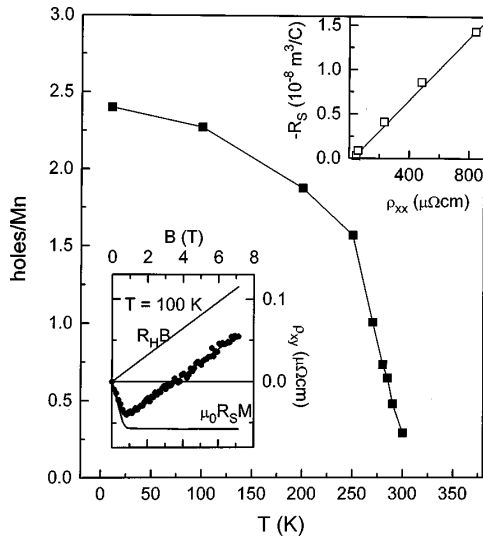


Abbildung 4.7: Effektive Anzahl von Löchern pro Mangan-Ion als Funktion der Temperatur von $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Pb})_{1/3}\text{MnO}_3$. Unterer Inset: Zerlegung des Hall-Widerstandes $\rho_{xy} = \rho_{Hall}$ in normalen und anomalen Hall-Effekt unterhalb T_c . Der obere Inset zeigt die Linearität zwischen R_S und ρ_{xx} (aus [113]).

Bedingung $a \simeq b$ und $m = a/c \gg 1$ lautet die Näherung für den Entmagnetisierungsfaktor [112]

$$N^{Hall} \simeq 1 - \frac{\pi}{2m} + \frac{2}{m^2} \approx 0.962 \approx 1. \quad (4.10)$$

Bei der Messung der Magnetisierung ist die Probengeometrie im Allgemeinen nicht so günstig wie bei der Hall-Messung. Die Proben haben eher kubische Form, was üblicherweise mit einer Kugel mit dem Entmagnetisierungsfaktor $N^{Squid} = \frac{1}{3}$ genähert wird. Den Einfluss dieser Entmagnetisierungsfaktoren auf die Magnetisierungskurven ist beispielhaft in Abbildung 4.6 gezeigt. Dort ist die gemessene und die mit Gleichung 4.9 korrigierte Magnetisierung ($\mu_0 M$ in Tesla) von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ bei einer Temperatur von 4 K als Funktion eines äußeren Magnetfeldes dargestellt. Wie sich deutlich erkennen lässt, hat die Beachtung der Entmagnetisierungsfaktoren bei kleinen Feldern einen starken Einfluss auf die Magnetisierungskurven. Die Anfangssteigung wird etwas flacher. Mit zunehmendem Magnetfeld sättigt die Magnetisierung und der Einfluss der Entmagnetisierungsfaktoren ist vernachlässigbar. In dieser Arbeit wurden zur Ermittlung des anomalen Hall-Koeffizienten nur Messungen bei Feldern oberhalb 0.9 Tesla verwendet. Bei der Bestimmung des anomalen Hall-Koeffizienten wurden deswegen die Einflüsse der Entmagnetisierungsfaktoren vernachlässigt.

Um aus Gleichung 4.6 die anomale Hall-Konstante zu berechnen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Ist im Hochfeldbereich die Magnetisierung gesättigt, so ist der anomale Beitrag $R_S \cdot \mu_0 M$ in diesem Bereich eine Konstante. Dann sollte im Hochfeldbereich der Hall-Widerstand nur noch linear im Magnetfeld mit der Steigung R_{Hall} ansteigen. Dieses Verhalten ist im unteren Inset der Abbildung 4.7 für einen $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Pb})_{1/3}\text{MnO}_3$ -Einkristall gezeigt. Für die Extrahierung des anomalen Hall-

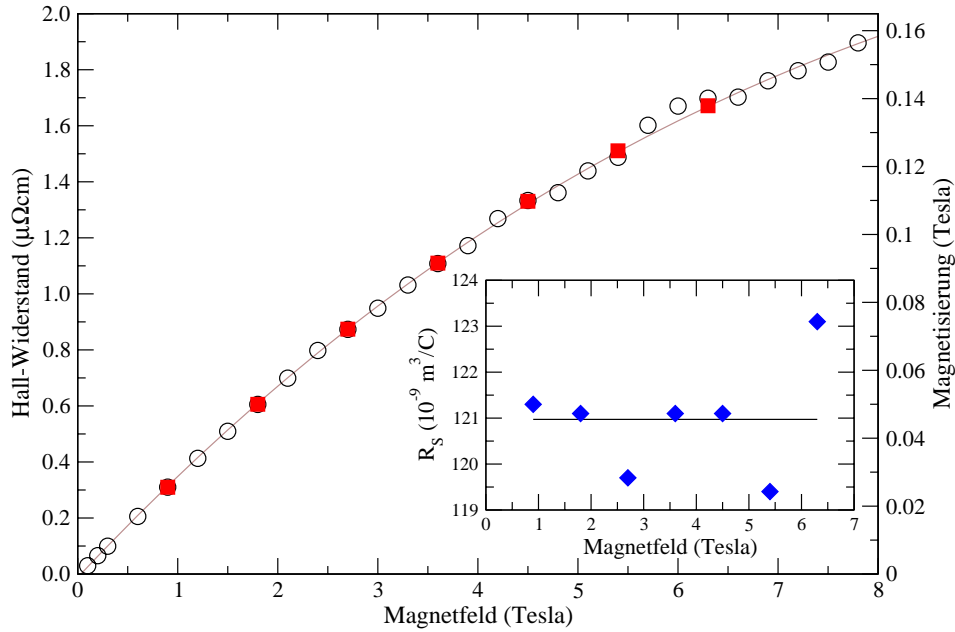


Abbildung 4.8: Magnetfeldabhängigkeit von Hall-Widerstand (offene Kreise, linke y-Skala) und Magnetisierung (gefüllte Quadrate, rechte y-Skala) von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ bei 260 K. Die Linie ist zur besseren Übersicht gezeichnet. Im Inset ist der anomale Hall-Koeffizient R_S , berechnet nach Gleichung 8.4, gezeigt. Die eingezeichnete Konstante ist der Mittelwert der Messpunkte.

Koeffizienten R_S gibt es dann zwei Möglichkeiten. Erstens als Schnittpunkt der an die experimentellen Werte im Hochfeldbereich gefitteten Geraden mit der y-Skala ($x=0$). Dieser Wert entspricht $R_S \cdot \mu_0 M_s$, wobei $\mu_0 M_s$ die spontane Magnetisierung ist (siehe auch Abbildung 3.1 auf Seite 19). Zweitens können die Messkurven von $\mu_0 M(B)$ und $\rho_{Hall}(B)$ im Niedrigfeldbereich aufeinander skaliert werden. Der Skalierungsfaktor ist dann R_S .

Oft können normaler und anomaler Hall-Effekt nicht so offensichtlich getrennt werden (wie z.B. in Abbildung 3.9 auf Seite 33). Wenn R_{Hall} gegenüber R_S vernachlässigbar klein ist, kann der anomale Hall-Koeffizient über die Anfangsteilung von ρ_{Hall} und $\mu_0 M$ bestimmt werden als

$$\frac{\partial \rho_{Hall}}{\partial H} = \mu_0 \cdot R_{Hall} + R_S \frac{\partial(\mu_0 M)}{\partial H} \approx R_S \frac{\partial(\mu_0 M)}{\partial H}. \quad (4.11)$$

In diesem Fall muss aber der diskutierte Einfluss des Entmagnetisierungsfaktors bei der Magnetisierungsmessung berücksichtigt werden.

Da die Magnetisierung in den untersuchten Kobaltaten nie ein Sättigungsverhalten aufwies, wurde in dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt. Näherungsweise kann man in diesen Proben davon ausgehen, dass der Hall-Widerstand gänzlich von der

Magnetisierung dominiert wird, also $R_{Hall} \ll R_S$. Dies soll anhand von Abbildung 4.8 verdeutlicht werden. Dort sind beispielhaft der Hall-Widerstand ρ_{Hall} (linke y-Skala, offene Kreise) und die Magnetisierung (rechte y-Skala, gefüllte Quadrate) von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld oberhalb von T_c bei einer Temperatur von 260 K aufgetragen. Die Korrelation zwischen beiden Größen ist eindeutig zu erkennen, obwohl die Magnetisierung bei dieser Temperatur vergleichsweise klein ist. Ein zusätzlicher linearer Beitrag zum Hall-Widerstand aufgrund der Lorentz-Kraft im Magnetfeld scheint nur sehr klein zu sein. Da mit abnehmender Temperatur die Magnetisierung wächst, ist auch bei tiefen Temperaturen kein Einfluss des normalen Hall-Effektes zu erkennen.

Durch die Annahme $R_{Hall} \ll R_S$ kann der anomale Hall-Koeffizient nach Gleichung 4.6 näherungsweise bestimmt werden als Quotient aus Hall-Widerstand und Magnetisierung,

$$R_S \simeq \left. \frac{\rho_{Hall}}{\mu_0 M} \right|_{B,T}. \quad (4.12)$$

Dabei wird R_S sowohl als Funktion des Feldes als auch als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit wird benötigt, um sie mit der des Widerstandes ρ zu vergleichen. Nach der konventionellen Theorie wird ein Zusammenhang $R_S \propto \rho^n$ mit $1 \leq n \leq 2$ erwartet. Da die Kobaltate einen großen Magnetwiderstand besitzen [46], sollte sich der Zusammenhang zwischen dem anomalen Hall-Koeffizienten und dem Widerstand auch in der Abhängigkeit vom Magnetfeld bei konstanter Temperatur bemerkbar machen.

Die Einheiten des anomalen Hall-Koeffizienten und der Hall-Konstanten lassen sich in die für die Angabe der Hall-Konstante üblichen Einheiten umrechnen mit

$$1 \frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{Tesla}} \hat{=} 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}. \quad (4.13)$$

Kapitel 5

Einführung in die dotierten Kobaltate

Um den elektrischen Transport der in dieser Arbeit untersuchten dotierten Kobaltate besser verstehen zu können, werden in diesem Kapitel zunächst die physikalischen Eigenschaften der Muttersubstanz LaCoO_3 vorgestellt. Danach wird der Einfluss der Dotierung auf den elektrischen Widerstand, die Magnetisierung und die thermische Ausdehnung beschrieben und das aus diesen Messungen aufgestellte Phasendiagramm diskutiert. Eine weitergehende Behandlung dieser Thematik sowie der Präparation von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Einkristallen findet sich in der Dissertation von C. Zobel [114].

5.1 Undotiertes LaCoO_3

LaCoO_3 gehört zu den Übergangsmetallverbindungen mit Perowskitstruktur. Dabei ist das Übergangsmetallion Kobalt umgeben von sechs Sauerstoff-Ionen. Es bildet sich ein CoO_6 Oktaeder, wie er in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Das größere Lanthan-Ion wird wiederum von acht dieser CoO_6 Oktaeder umgeben. Im Idealfall besitzt die Perowskitstruktur kubische Symmetrie, dies ist aber abhängig von dem Verhältnis der Ionenradien. In LaCoO_3 drehen sich die Sauerstoffoktaeder um geeignete Achsen, um optimale Bindungslängen sowohl für La-O als auch Co-O zu erreichen. Deswegen existiert in LaCoO_3 unterhalb von 1610 K eine leichte rhomboedrische Verzerrung [115]. Dabei wird der Kubus entlang einer Raumdiagonale gestaucht. Die entsprechende Einheitszelle ist im rechten Bild der Abbildung 5.1 gezeigt.

LaCoO_3 besitzt im ionischen Modell die Valenzen $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Sowohl Lanthan als auch der Sauerstoff liegen damit in Edelgaskonfiguration vor und sind magnetisch inert.¹ Die magnetischen Eigenschaften des System werden demnach vom

¹Der kleine diamagnetische Beitrag dieser Konfiguration kann vernachlässigt werden.

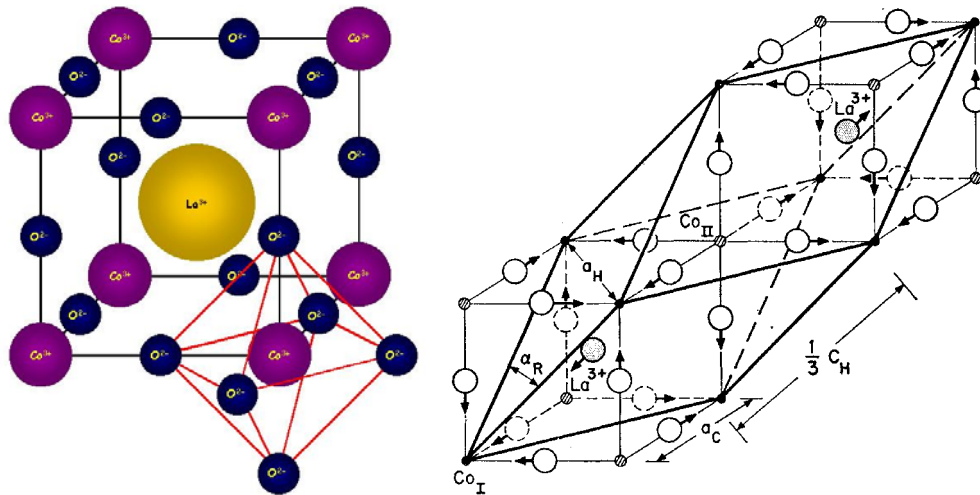


Abbildung 5.1: Links: Der pseudo-kubische Perowskit LaCoO_3 (aus [108]). Rechts: Rhomboedrisch verzerrte Einheitszelle von LaCoO_3 . a_H und c_H sind hexagonale, a_C pseudokubische Gitterparameter und α_R der rhomboedrische Winkel ($= 60^\circ$ in kubischer Struktur) (aus [115]).

dreiwertigen Kobalt bestimmt, das in der $[Ar] 3d^6$ Elektronenkonfiguration vorliegt. Im kubischen Kristallfeld spalten die fünf $3d$ -Orbitale aus Abbildung 3.7 auf Seite 30 in ein dreifach entartetes t_{2g} und das energetisch um die Kristallfeldenergie Δ_{KF} höherliegende, zweifach entartete e_g -Orbital auf. Die Orbitale können jetzt in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kristallfeldenergie Δ_{KF} zur Hund'schen Kopplung J_H unterschiedlich besetzt werden. Dominiert das Kristallfeld Δ_{KF} , so würde es eine erhebliche Energie kosten, ein Elektron in das e_g -Niveau anzuheben. Alle Elektronen befinden sich im t_{2g} -Orbital, die Besetzung ist $t_{2g}^6 e_g^0$. Durch die Kompensation der Spins ist dieser Zustand unmagnetisch ($S=0$) und wird Low-Spin-Zustand (**LS**) genannt. Im Folgenden setzen wir $E_{LS} = 0$. Wird J_H stärker, kann es für das System energetisch günstiger sein, Elektronen in das e_g -Niveau anzuheben. Denn die Kristallfeldenergie, die das System für das Anheben bezahlen muss, wird durch den Energiegewinn paralleler Spins übertroffen. Wird das obere Niveau mit einem Elektron ($t_{2g}^5 e_g^1$) besetzt, bildet sich der Intermediate-Spin-Zustand (**IS**) mit $S=1$ und dem Energieabstand $E_{IS} = \Delta_{KF} - 1 \cdot J_H$ gegenüber dem LS-Zustand, während die Anhebung von zwei Elektronen ($t_{2g}^4 e_g^2$) ein High-Spin-Zustand (**HS**) mit $E_{HS} = 2 \cdot \Delta_{KF} - 4 \cdot J_H$ ist. Die Spinzustände sind im rechten Bild der Abbildung 5.2 schematisch dargestellt.

In LaCoO_3 hybridisieren die p -Orbitale des Sauerstoffs mit den d -Orbitalen des Kobalt, wie sie im linken Bild der Abbildung 5.2 dargestellt sind. Der direkte Überlapp der Kobalt- d -Orbitale ist klein, da der Abstand zwischen den Kobalt-Ionen 2 und 3 sehr groß ist. Die prinzipiellen d - d -Wechselwirkungen finden dann über die Sauerstoff-Ionen statt. Es existieren σ -Bindungen des Sauerstoffs mit den e_g -Orbitalen des Kobalt

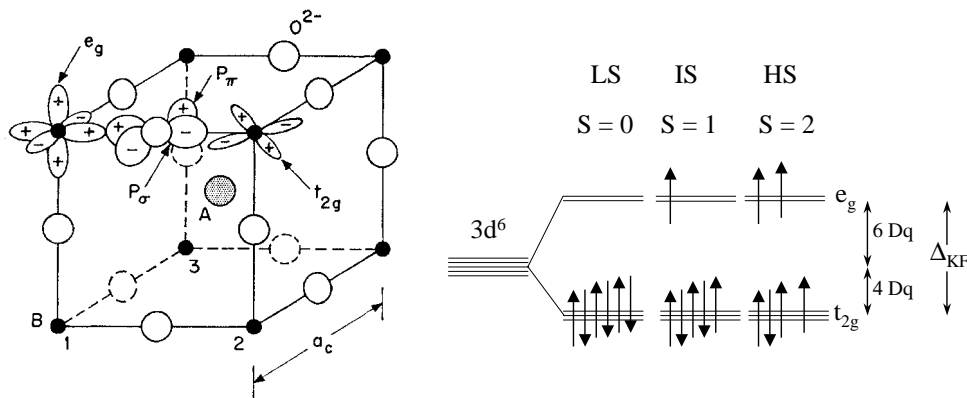


Abbildung 5.2: Links: Überlapp der Orbitale in der pseudokubischen Perowskitstruktur (A=La, B=Co). Eingezeichnet sind die p_σ und p_π Orbitale des O^{2-} , die zwei e_g Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) und ein t_{2g} Orbital (aus [115, 116]). Rechts: LS-, IS- und HS-Zustand für Co^{3+} im ionischen Modell.

und π -Bindungen mit den t_{2g} -Orbitalen. Letztere Bindung ist dabei die energetisch schwächere (kleineres Überlappintegral) [115, 116].

Abbildung 5.3 zeigt das im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie berechnete Energieschema einer $3d^6$ -Konfiguration im kubischen Kristallfeld. Dies kann als Energieschema von Co^{3+} im CoO_6 -Oktaeder benutzt werden. Als Funktion des Kristallfeldes Dq wird die Energie E von jedem Zustand relativ zum Grundzustand berechnet. Die Terme auf der linken Seite stellen den Fall eines freien Ions dar ($Dq = 0$), rechts steht die Kristallfeldnotation. An der vertikalen Linie in der Mitte wechselt der Grundzustand und damit der energetische Nullpunkt, was zu dem Knick in den Kurven führt. Hier gewinnt die Kristallfeldenergie die Oberhand über die Hund'sche Kopplung. Der Spin-Grundzustand wechselt von High-Spin 5T_2 nach Low-Spin 1A_1 . In Co^{3+} entspricht der Wert $Dq/B = 2$ für die Kristallfeldenergie an diesem Punkt einer Energie von ca. $0.26\text{eV} \hat{=} 3000\text{K}$. Nach dem Energieschema ist bei dieser Temperatur ein Übergang zu erwarten.

Tatsächlich ist im LaCoO_3 bei tiefen Temperaturen der Low-Spin-Zustand der Grundzustand und zeigt einen stark diskutierten Spinübergang. Dieser ist in den Messungen von Yamaguchi et al. [118] deutlich erkennbar als Maximum bei 50-100 K in der magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 5.4, also viel tiefer als die aus dem Energieschema berechnete Temperatur. Unterhalb dieses Maximums fällt die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur stark ab, durchläuft ein Minimum bei 30 K und steigt dann wieder an. Dieser Tieftemperaturanstieg rührt von Curie-Beiträgen zur Suszeptibilität durch Probenverunreinigungen her. Korrigiert man die Messwerte um diesen Beitrag, fällt die Suszeptibilität nach Null ab. Bei tiefen Temperaturen ist das System demnach unmagnetisch und im Low-Spin-Zustand. Zwischen 50-100 K wechselt

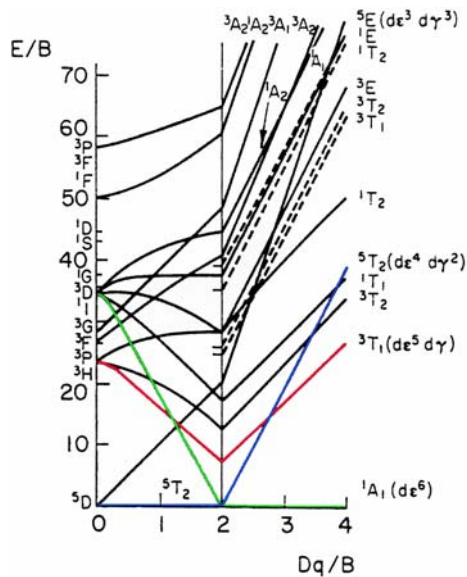


Abbildung 5.3: Energieschema von Co^{3+} im kubischen Kristallfeld nach Sugano et al. [117]. Es ist die Energie E gegen die Kristallfeldenergie Dq aufgetragen. Beide Skalen sind normiert auf den Racah-Parameter $B = 1065 \text{ cm}^{-1}$. $d\varepsilon$ bzw. $d\gamma$ bezeichnen die t_{2g} - bzw. e_g -Zustände.

LaCoO_3 dann sein Verhalten von un- nach paramagnetisch. Oberhalb des Maximums fällt die Suszeptibilität zuerst bis 400K paramagnetisch ab und durchläuft dann ein Plateau, um oberhalb von 600 K wieder paramagnetisch abzufallen. Der eingezeichnete Fit an das Maximum entspricht einem LS-HS Übergang. Auf Anregung von Korotin et al. [119], die theoretisch einen LS-IS Übergang berechneten, fanden Yamaguchi et al. in einer späteren Veröffentlichung, dass sich das Suszeptibilitätsmaximum auch durch einen LS-IS Übergang beschreiben lässt [120].

Der Widerstand in Abbildung 5.4 zeigt über einen weiten Temperaturbereich ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Energielücke von 1200 K. Der Spinübergang in der Suszeptibilität bei 50-100 K macht sich im Widerstand nicht bemerkbar. Zwischen 500-600 K zeigt das System einen Isolator-Metall-Übergang, erkennbar am Abfall des Widerstandes um drei Größenordnungen.

Über die Natur des Spinüberganges herrscht immer noch Unklarheit. Während am Anfang der Untersuchungen der LS-HS Übergang favorisiert wurde [115, 121, 122], wird heute überwiegend ein LS-IS Übergang als der zugrunde liegende Mechanismus angesehen [119, 123, 124]. Einen aktuellen Überblick über die Diskussion gibt [125]. Messungen der thermischen Ausdehnung und der Suszeptibilität an Einkristallen in unserer Arbeitsgruppe liefern starke Evidenz dafür, dass ein thermisch getriebener Übergang von Low-Spin nach Intermediate-Spin im undotierten LaCoO_3 vorliegt [126]. Dabei wird die orbitale Entartung im Temperaturbereich 100-500 K durch (möglicherweise lokale) Jahn-Teller-Verzerrungen der CoO_6 Oktaeder aufgehoben. Oberhalb von 500 K kann zusätzlich orbitale Entartung eine Rolle spielen.

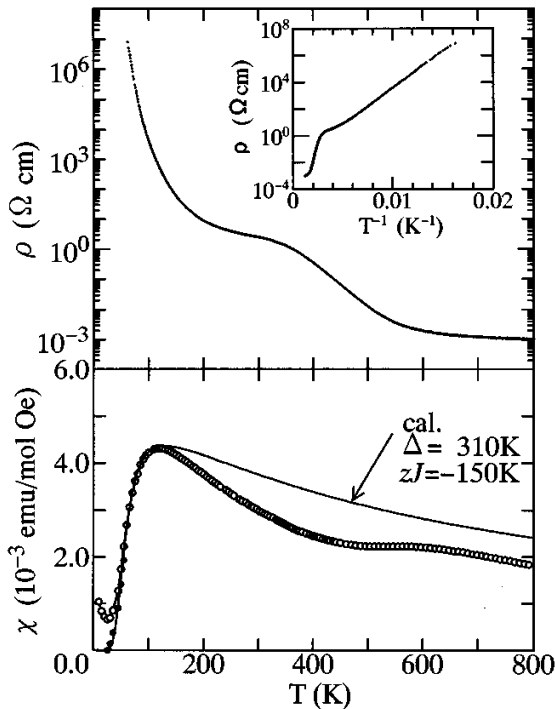
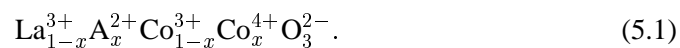


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes (oben) und der magnetischen Suszeptibilität (unten) von LaCoO_3 . Der obere Inset zeigt einen Arrheniusplot des Widerstandes. Die gefüllten Kreise unterhalb 100 K im unteren Bild sind nach Abzug eines Curie-Beitrags durch Verunreinigungen von den Messdaten entstanden [118].

5.2 Einfluss der Dotierung

Lanthan (La) als erstes Element der Seltenen-Erd Reihe (auch Lanthaniden genannt) lässt sich sehr gut durch die benachbarten Erdalkalimetalle Strontium (Sr), Kalzium (Ca) oder auch Barium (Ba) substituieren. Da diese nur zwei Elektronen für mögliche Bindungen zur Verfügung stellen können, ändert sich die Valenz eines dem Erdalkalimetallion benachbarten Co-Ions von drei- nach vierwertig. Auch die Co^{4+} -Ionen ($3d^5$ -Konfiguration) können verschiedene Spinzustände einnehmen, wie sie in Abbildung 5.5 zu sehen sind. Dabei ändern sich aufgrund des fehlenden Elektrons die Besetzungen für Low-Spin-, Intermediate-Spin- und High-Spin-Zustand. Es gibt jetzt keinen unmagnetischen Grundzustand mehr, LS hat einen Spin $\frac{1}{2}$. Dies lässt mit zunehmender Dotierung eine wachsende Magnetisierung erwarten.

Bezeichnet man mit x den Anteil der Dotierungsatome und mit A das betreffende Erdalkalimetall-Ion, so ergibt sich formal



Diese gemischte Valenz bewirkt, dass verschiedene Austauschwechselwirkungen auftreten. Zum einen existiert zwischen Co^{3+} -O- Co^{4+} ferromagnetischer Doppelaustausch. In Konkurrenz dazu steht der antiferromagnetische Superaustausch [127] zwischen

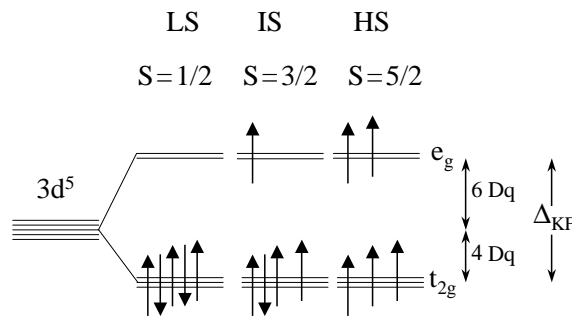


Abbildung 5.5: Low-Spin-, Intermediate-Spin- und High-Spin-Zustand für Co^{4+} .

$Co^{3+}-O-Co^{3+}$ bzw. $Co^{4+}-O-Co^{4+}$. Beim antiferromagnetischen Superaustausch kann Energie gewonnen werden, wenn das Sauerstofforbital mit dem e_g -Orbital des Kobalt überlappt. Dies geht nur wenn Sauerstoff- und Kobalt-Elektron antiparallelen Spin haben. Da die beiden Sauerstoff-Elektronen auch antiparallelen Spin zueinander haben, führt dies insgesamt zu einer antiparallelen Ausrichtung der e_g -Elektronen-Spins der beiden Kobalt-Ionen. Abhängig von der Dotierung ist ein unterschiedlicher Einfluss beider Wechselwirkungen zu erwarten [122].

Der zweite Einfluss der Dotierung ist die Veränderung der Einheitszelle. Da Sr^{2+} vom Ionenradius etwas größer ist als La^{3+} [114], verringert sich die rhomboedrische Verzerrung mit zunehmendem Strontium-Gehalt, bis sie bei ca. $x=0.5$ verschwindet und das System eine kubische Struktur aufweist [128]. Bei Ca^{2+} Dotierung ergibt sich aufgrund des etwas kleineren Ca-Ions bei $x \approx 0.2$ ein Phasenübergang zu einer orthorhombischen Struktur. Das Volumen der Einheitszelle pro Formeleinheit $LaCoO_3$ beträgt 55 \AA^3 . Durch Dotierung mit Strontium wird das Volumen fast gar nicht, durch Kalzium nur um einige Prozent verändert und im weiteren Verlauf der Arbeit als dotierungsunabhängig angenommen.

5.2.1 Magnetisierung

Die Magnetisierung von verschiedenen, mit Strontium dotierten Kobaltaten in einem äußeren Feld von 50 mT (*field cooled*) wurde von M. Kriener im Rahmen seiner Diplomarbeit gemessen und in [107] ausführlich erörtert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Bei der kleinsten hier dargestellten Dotierung von $x=0.04$ im Inset der Abbildung 5.6 ist der LS-IS Übergang bereits nicht mehr zu erkennen. Die Magnetisierung zeigt ein Curie-artiges Anwachsen mit abnehmender Temperatur. Der Wert für die Magnetisierung liegt bereits eine Größenordnung über dem Wert für reines $LaCoO_3$ und damit weit über dem von der Stöchiometrie her erwarteten. Experimentell wurde gefunden, dass pro Sr^{2+} -Ion formal ein Gesamtspin $S=10-16$ induziert wird. Man spricht von sogenannten High-Spin-Polaronen [118].

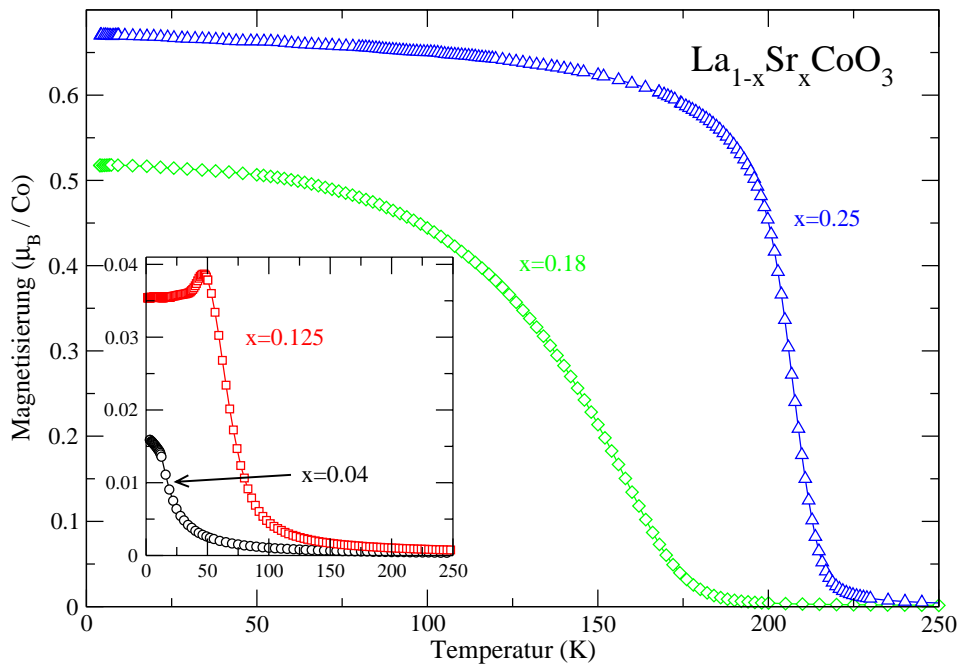


Abbildung 5.6: Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in einem Feld von 50 mT (aus [107]).

Bei höherer Dotierung zeigt die $x=0.125$ dotierte Probe im Tieftemperaturbereich ein Spin-Glas-Verhalten [129, 130], charakterisiert durch den Peak in der Magnetisierung bei $T=47$ K und das anschließende Plateau. Dieses Verhalten ist bei $x=0.04$ nur angedeutet. Mit Spin-Glas bezeichnet man ein System mit eingefrorenen magnetischen Momenten in einer unmagnetischen Matrix *ohne* eine langreichweitige magnetische Ordnung (wie etwa Ferro- oder Antiferromagnetismus). Dabei kann es sich sowohl um einzelne Momente als auch um ferro-/antiferromagnetische Cluster handeln. Letzteres wird dann Cluster-Glas genannt. Das Spin-Glas-Verhalten in den Kobaltaten resultiert aus der oben beschriebenen Konkurrenz zwischen dem antiferromagnetischen Super- und dem ferromagnetischen Doppelaustausch.

Wird mehr Strontium in das Kobaltat dotiert, wächst die Magnetisierung mit der Dotierung bei unveränderter Temperatur an. Bei $x=0.18$ hat die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen einen gegenüber der $x=0.125$ Substanz um eine Größenordnung höheren Wert. Der Spin-Glas-Peak ist verschwunden und das System zeigt ferromagnetisches Sättigungsverhalten bei tiefen Temperaturen, allerdings erfolgt der Anstieg der Magnetisierung über einen weiten Temperaturbereich. Bei der $x=0.25$ Substanz ist der ferromagnetische Übergang sehr viel schärfer. Mit zunehmender Dotierung gewinnt der ferromagnetische Doppelaustausch über den antiferromagnetischen Super- austausch. Dies erfolgt aber nicht abrupt, sondern nur langsam über das Wachstum

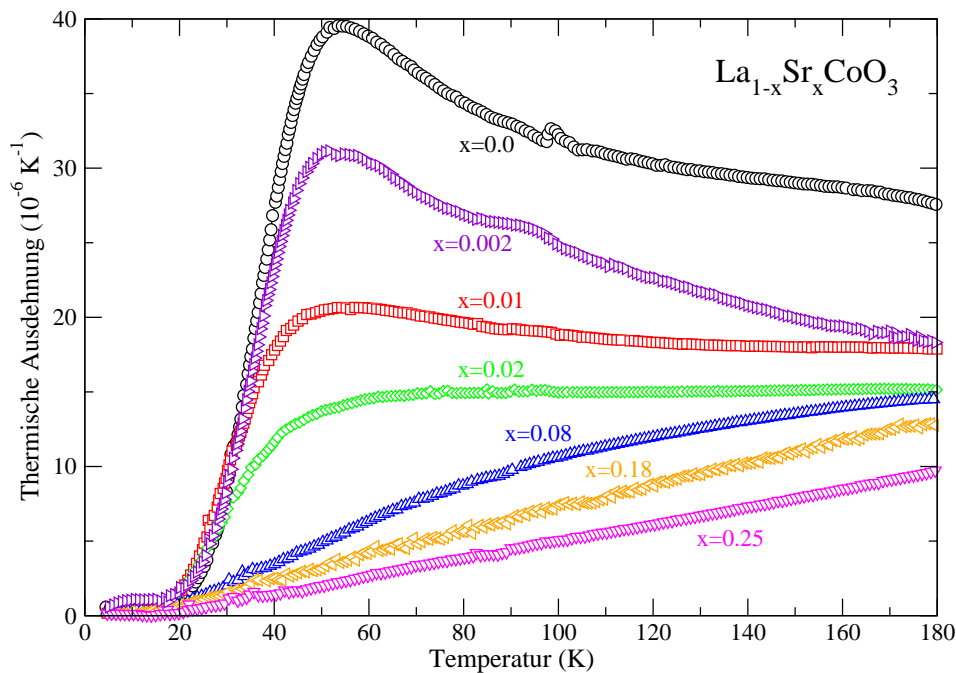


Abbildung 5.7: Thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (aus [114]).

ferromagnetischer Cluster. Innerhalb dieses Szenarios liegt in der Nähe von $x=0.18$ die Perkolationsgrenze der Cluster.

5.2.2 Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wurde am Institut von T. Lorenz und M. Kriener aufgenommen [131]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 gezeigt. In reinem LaCoO_3 ist bei sehr tiefen Temperaturen ab 20 K ein sehr steiler Anstieg mit einem anschließenden Maximum bei 55 K zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur fällt die thermische Ausdehnung leicht ab. Der Peak resultiert aus dem Spinübergang in LaCoO_3 . Im LS Zustand des Co^{3+} befinden sich alle Elektronen im t_{2g} -Orbital. Da die e_g -Orbitale in Richtung der O^{2-} -Ionen gerichtet sind, weitet sich das Gitter beim Übergang zum IS (oder HS) Zustand und führt zu einer anomalen thermischen Ausdehnung [126].

Schon bei geringen Strontium-Dotierungen ($x=0.002-0.02$) verflacht der Peak des undotierten LaCoO_3 sehr stark, der steile Anstieg bei 20 K ist aber noch vorhanden. Er verschwindet erst ab etwa $x=0.08$. Diese höherdotierten Proben zeigen eine normale thermische Ausdehnung. Daraus lässt sich schließen, dass bei höheren Strontiumdotierungen der temperaturgetriebene Spinübergang nicht mehr existiert. Bereits bei einer Dotierung von 1 % Strontium durchlaufen nur noch rund die Hälfte der Co^{3+} -Ionen den Spinübergang [114]. Das bedeutet, dass Co^{3+} und Co^{4+} in den in dieser Arbeit

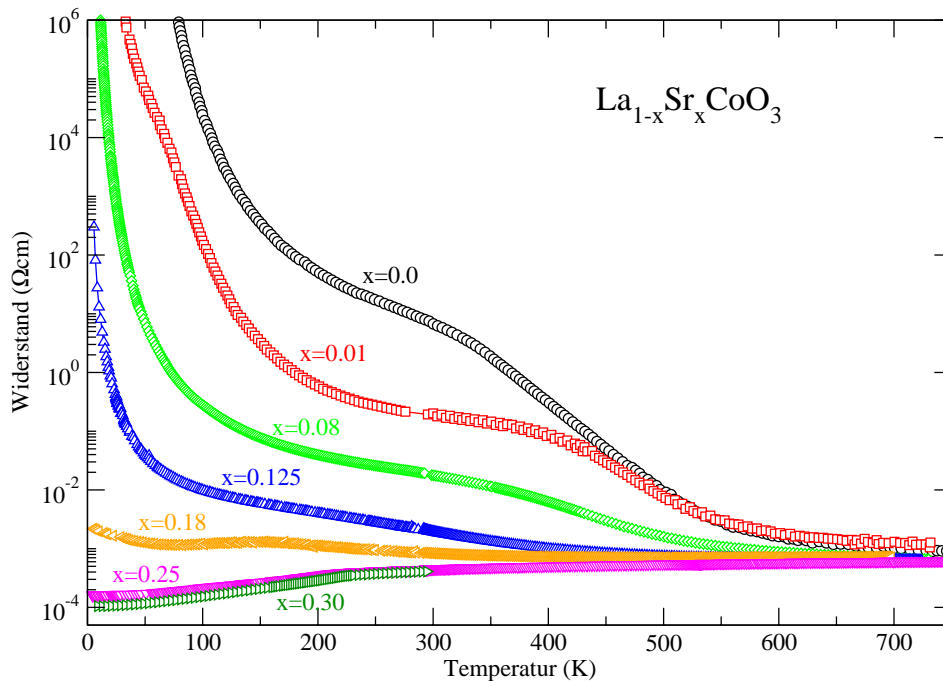


Abbildung 5.8: Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in logarithmischer Auftragung als Funktion der Temperatur (aus [114]).

gemessenen Dotierungen ($x > 0.18$) ihren Spinzustand *nicht* temperaturgetrieben ändern und widerlegt die Annahme von Mahendiran et al. [132], dass auch für $x > 0.18$ Spinübergänge stattfinden.

5.2.3 Widerstand

Abbildung 5.8 zeigt den Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur ($0 < T < 800$ K) für die am Institut präparierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Einkristalle. Das undotierte LaCoO_3 bestätigt das von Yamaguchi et al. [118] beschriebene Temperaturverhalten. Mit zunehmender Dotierung von Ladungsträgern wird das System leitfähiger und zeigt ab $x = 0.25$ metallisches Verhalten ($d\rho/dT > 0$ im gesamten Temperaturbereich) [114]. Das Widerstandsverhalten der Dotierungen $x = 0.18$, 0.25 und 0.30 als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes wird in Kapitel 7 ausführlich behandelt, der Hall-Effekt an den gleichen Proben in Kapitel 8.

5.2.4 Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Aus den Widerstands- und Magnetisierungsdaten lässt sich das Phasendiagramm für dotiertes LaCoO_3 zusammenstellen, wie es für den Fall der Strontium-Dotierung in Abbildung 5.9 zu sehen ist. Das System wird dabei mit zunehmender Dotierung me-

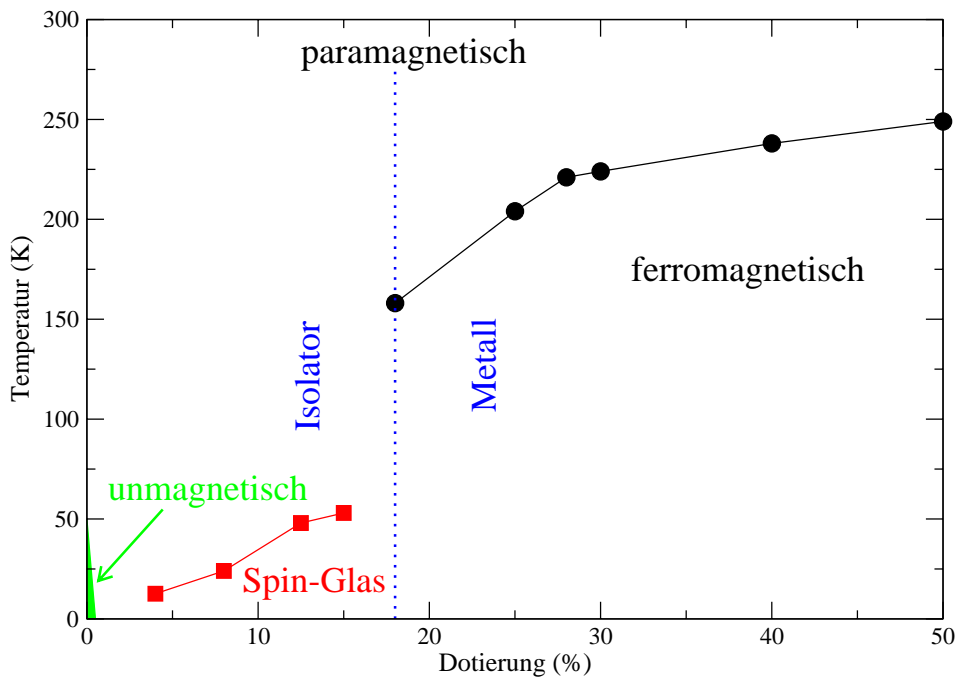


Abbildung 5.9: Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ nach [107].

tallisch. Reines LaCoO_3 ist unmagnetisch. Durch zunehmende Strontium-Dotierung wird ein Spin-Glas-Verhalten induziert, gefolgt von einem Bereich der ferromagnetische Eigenschaften aufweist. $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ befindet sich in der Nähe der Perkolationsgrenze vom Spin-Glas (oder Cluster-Glas) zum Ferromagneten. Unterstützt wird diese Vermutung durch nichtgesättigte Magnetisierungskurven, wie sie später in Abbildung 8.13 auf Seite 119 zu sehen sind. Itoh et al. [122] fanden eine zeitliche Relaxation der Magnetisierung in diesem Dotierungsbereich, was als thermisch getriebenes Wachstum von ferromagnetischen Clustern in der Cluster-Glas-Phase interpretiert wird. An den Clustergrenzen zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Bereichen sind die Spins frustriert, was eine langreichweitige magnetische Ordnung verhindert [45].

Kapitel 6

Elektrischer Transport in

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.21, 0.25$)

Die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse beginnt mit den Kalzium-dotierten Kobaltaten. Das Kalzium-Ion entstammt der gleichen Hauptgruppe wie Strontium, die beiden Ionen sollten sich hinsichtlich ihrer magnetischen und elektronischen Eigenschaften ähnlich sein. Allerdings besitzt das Kalzium-Ion beim Einbau in das Gitter einen kleineren Ionenradius, was Änderungen hinsichtlich der Gitterverzerrungen erwarten lässt. Bei den gemessenen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Proben handelt es sich um Polykristalle. Einkristalle existieren hier nur bis zu einer Dotierung von $x=0.03$. Bei der Präparation treten Löslichkeitsprobleme von CaCoO_3 in LaCoO_3 auf, was zu einer Entmischung bei der Einkristallzucht führt. Dieser Effekt setzt bei Polykristallen erst ab einer Dotierung von $x=0.27$ ein [114, 133]. Im Folgenden werden der Widerstand, Magnetwiderstand und Hall-Effekt an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ mit den Dotierungen $x=0.25$ und $x=0.21$ untersucht. Da die Ergebnisse für beide Dotierungen recht ähnlich sind, werden beide Substanzen zusammen gezeigt und besprochen. Anschließend werden die Ergebnisse mit den Messungen von Samoilov et al. [47, 48, 134] verglichen. Diese haben einen ungewöhnlich großen anomalen Hall-Effekt in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Filmen gefunden.

6.1 Magnetismus

Die Magnetisierung der Kalzium-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Polykristalle wurden für einen Dotierungsbereich $0.05 \leq x \leq 0.25$ von M. Kriener im Rahmen seiner Diplomarbeit untersucht [107]. Alle Proben zeigen ferromagnetisches Verhalten mit einem sehr breiten ferromagnetischen Übergang, wie es für $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abbildung 6.1 zu sehen ist. Die Übergangstemperatur T_c steigt dabei systematisch mit der Dotierung x an. Das Phasendiagramm ist in [107] gezeigt. Die magnetfeldabhän-

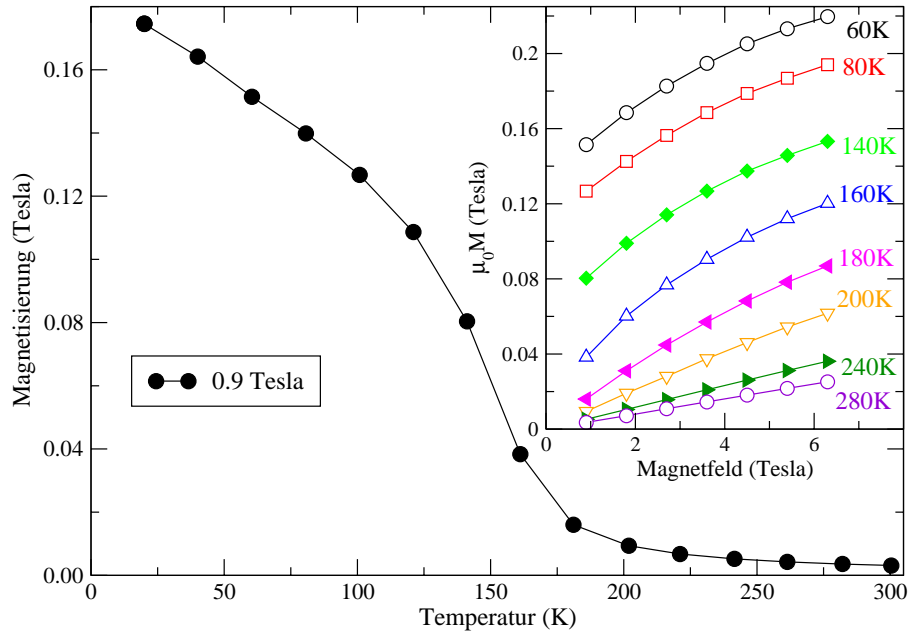


Abbildung 6.1: Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ in einem Feld von 0.9 Tesla. Im Inset sind die feldabhängigen Magnetisierungen für verschiedene Temperaturen zu sehen.

Die Magnetisierung für verschiedene Temperaturen im Inset von Abbildung 6.1 zeigt deutlich, dass unterhalb von T_c noch eine erhebliche Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld existiert. Mit abnehmender Temperatur wächst die spontane Magnetisierung an, aber im untersuchten Feldbereich wird keine Sättigungsmagnetisierung erreicht. Auch bei der tiefsten Temperatur von 60 K steigt die Magnetisierung im Feld deutlich an mit einer leichten Rechtskrümmung.

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, bildet $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ für $0.04 \leq x \leq 0.18$ eine Spin-Glas- bzw. Cluster-Glas-Phase aufgrund der Konkurrenz zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen. In $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ finden sich in der Magnetisierung keine Hinweise auf ein Spin-Glas-Verhalten. Da der wesentliche Unterschied zwischen Kalzium- und Strontium-dotierten Kobaltaten in den kleineren Gitterabständen des $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ liegt, scheint dies die antiferromagnetische Wechselwirkung zu schwächen. Allerdings sind die magnetischen Momente recht klein und eine Sättigungsmagnetisierung existiert nicht, so dass der Ferromagnetismus in diesen Substanzen nur schwach ausgeprägt ist.

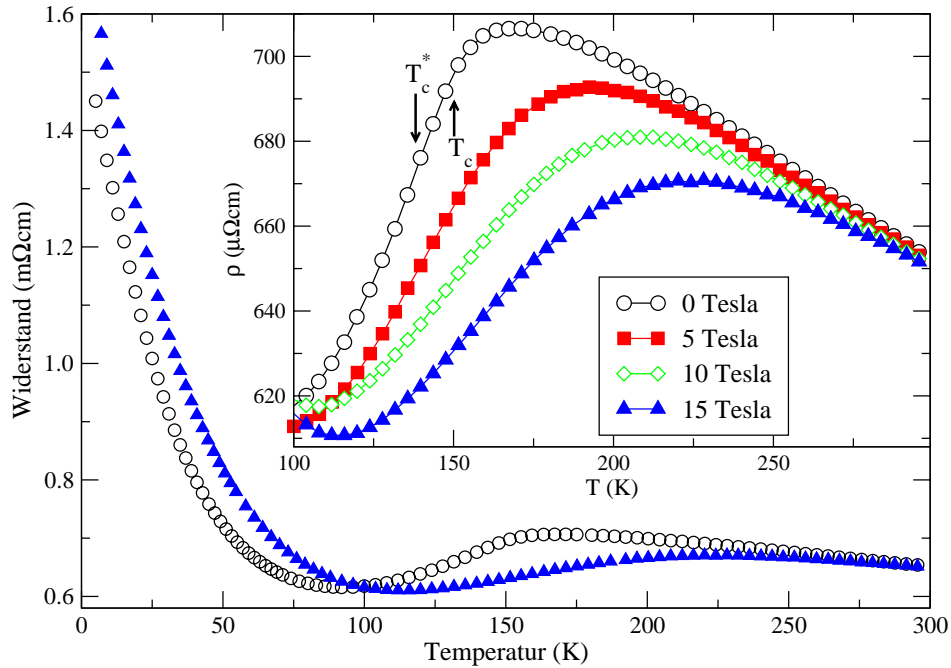


Abbildung 6.2: Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder. Der Inset zeigt den Widerstand oberhalb 100 K.

6.2 Widerstand

Das Widerstandsverhalten von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ mit zunehmender Kalzium-Dotierung ist den Strontium-dotierten Kobaltaten sehr ähnlich. Der Widerstand nimmt mit zunehmender Dotierung systematisch ab [114]. Allerdings besitzt die Substanz mit der höchsten untersuchten Dotierung, das in Abbildung 6.2 gezeigte $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$, kein echtes metallisches Verhalten. Unterhalb von 100 K nimmt der Widerstand mit abnehmender Temperatur stark zu. Wie im Inset von Abbildung 6.2 zu sehen ist, zeigt der Widerstand nur in einem Temperaturbereich 93-168 K metallisches Verhalten, definiert wird dieser Bereich durch eine positive Steigung von $\rho(T)$. Oberhalb von 168 K fällt der Widerstand wieder ab. Die maximale Steigung des Widerstandes befindet sich bei $T_c^*=138$ K, was um einiges unterhalb der ferromagnetischen Übergangstemperatur $T_c=150$ K liegt, die aus den Suszeptibilitätsmessungen von M. Kriener [107] ermittelt wurde. Wie im nachfolgenden Kapitel über die Strontium-dotierten Einkristalle gezeigt wird, gilt für Sr-Einkristalle $T_c^* \approx T_c$, die Differenz zwischen T_c und T_c^* kann also ein Maß für die Probenqualität sein.

Für das in Abbildung 6.3 gezeigte $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CoO}_3$ liegt der metallische Bereich zwischen 96 und 150 K. Auch hier liegt $T_c^*=126$ K weit unterhalb von $T_c=148$ K (gemessen an $x=0.20$).

In sauerstoffdefizitären $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Filmen wurde für $T < T_c$ folgende Tempe-

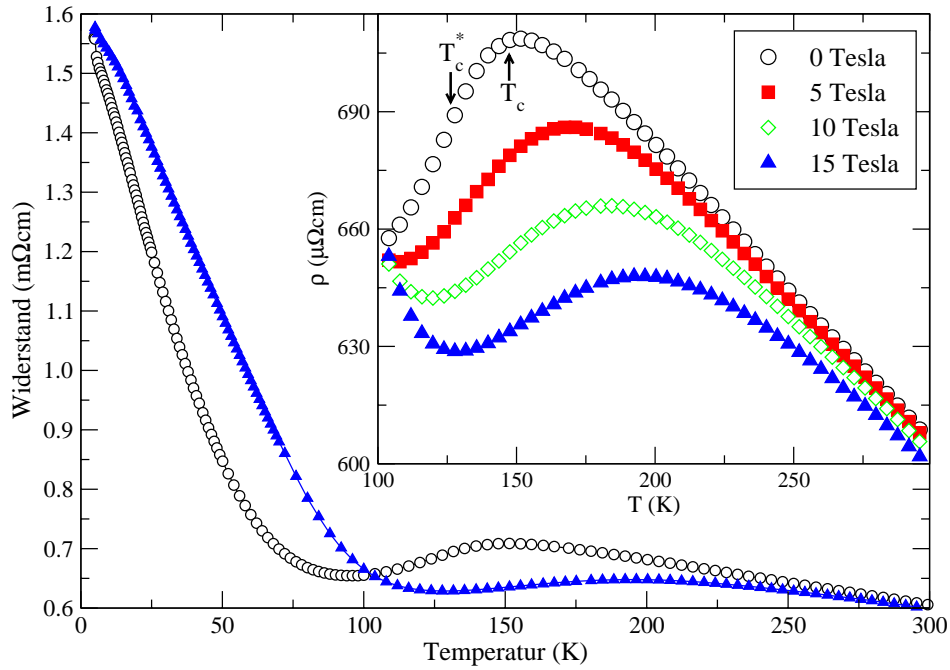


Abbildung 6.3: Widerstand von $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder. Der Inset zeigt den Widerstand oberhalb 100 K.

raturabhängigkeit des Widerstandes gefunden [135]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha \cdot T^2 - \beta \cdot \sqrt{T}. \quad (6.1)$$

Dabei wird die \sqrt{T} -Abhängigkeit als Effekt der Coulomb-Wechselwirkung interpretiert. Sie tritt häufig in ungeordneten Metallen auf [136]. Der hier gezeigte Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ kann durch Gleichung 6.1 nicht beschrieben werden. Sowohl der metallische Bereich als auch die Lage des lokalen Minimums bei 90 K werden nicht korrekt wiedergegeben. Auch ein thermisch aktiviertes Verhalten beschreibt den Anstieg bei tiefen Temperaturen nicht. Vielmehr scheint es sich hier um Lokalisierungseffekte an Korngrenzen des Polykristalls zu handeln. Erst wenn diese mit zunehmender Temperatur abnehmen, kann sich das metallische Verhalten bemerkbar machen. In diesem schmalen Temperaturbereich $100 \text{ K} \leq T < T_c$ zeigt der Widerstand annähernd eine T^2 -Abhängigkeit, die in jedem ferromagnetischen Metall aufgrund der Streuung an Spinfuktuationen erwartet wird. Oberhalb von T_c wird dieser Beitrag zum Widerstand nahezu konstant, so dass der Widerstand wieder abnimmt. Dabei ist der Abfall des Widerstandes bei hohen Temperaturen im wesentlichen linear. Das Verhalten von $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CoO}_3$ kann analog beschrieben werden.

In den Abbildung 6.2 bzw. 6.3 ist zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im Magnetfeld für Felder bis 15 Tesla gezeigt. Bei ca. 100 K schneiden

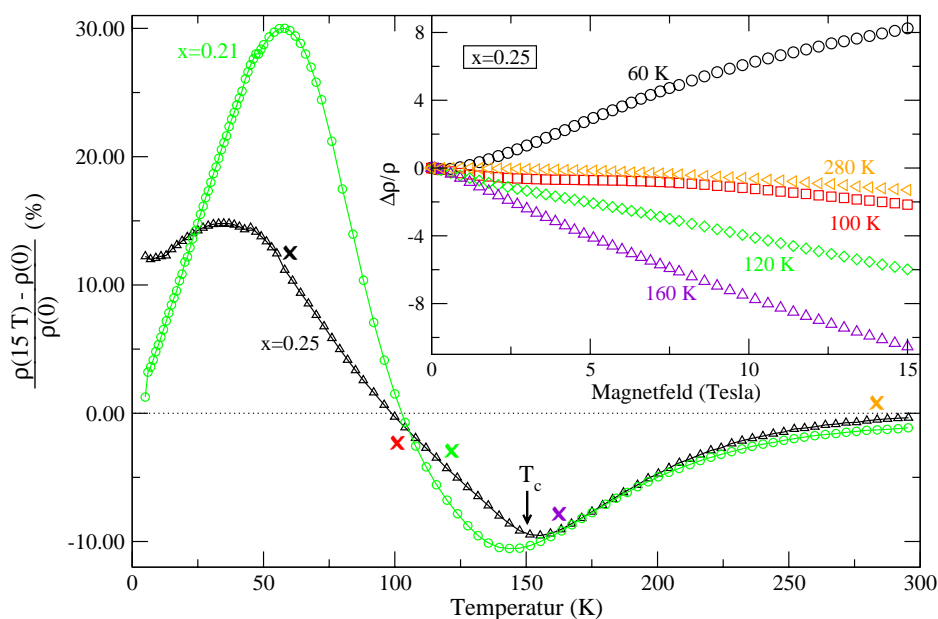


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstand $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.21, 0.25$). Der maximale negative Magnetwiderstand fällt mit dem T_c zusammen. Im Inset ist die Magnetfeldabhängigkeit von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen (gekennzeichnet durch die Kreuze im Hauptbild) dargestellt.

sich die Messungen ohne und mit Magnetfeld (15 Tesla). Unterhalb davon steigt der Widerstand mit dem Magnetfeld an, oberhalb sinkt er. Dieser Bereich oberhalb von 100 K ist für beide Substanzen im Inset ihrer jeweiligen Abbildung gezeigt. Die Abnahme des Widerstandes durch das Magnetfeld nimmt mit der Temperatur bis T_c zu. Oberhalb von T_c wird der Einfluss des Magnetfeldes wieder geringer. Dieses Verhalten wird durch den Magnetwiderstand $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ für beide Dotierungen in Abbildung 6.4 für das maximale Feld von 15 Tesla nochmal verdeutlicht. Betrachten wir zuerst den Magnetwiderstand von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$. Der maximale positive Magnetwiderstand liegt bei ca. 35 K und beträgt 15 %. Unterhalb dieser Temperatur nimmt er wieder ab. Bei der Übergangstemperatur T_c existiert ein negatives Widerstandsmaximum (10 %) und oberhalb von T_c wird der Magnetwiderstand immer kleiner. Bei den mit Kreuzen gekennzeichneten Temperaturen wurde der magnetfeldabhängige Magnetwiderstand gemessen. Diese sind im Inset zu sehen. Dabei scheinen je nach Temperatur verschiedene Beiträge den Magnetwiderstand zu beeinflussen. Bei 60 K steigt der Magnetwiderstand positiv an, dabei scheint bei kleinen Feldern ein positiver Beitrag ($\sim B^2$) zu dominieren. Für höhere Felder flacht die Kurve ab, was an einem negativen Beitrag höherer Ordnung im Feld liegen kann. Dies führt zu einem leicht welligen Anstieg des Magnetwiderstandes. Diese Welligkeit ist auch bei 100 K und 120 K zu erkennen,

hier überwiegen allerdings negative lineare Beiträge, während der Anteil des positiven quadratischen Beitrags kleiner wird. Diese lineare Abnahme ist in der Nähe des negativen Maximums bei 160 K besonders ausgeprägt. Bei hohen Temperaturen ist der Magnetwiderstand wieder sehr klein und wird von einem negativen quadratischen Term dominiert.

Das Magnetwiderstandsverhalten von $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CoO}_3$ folgt im Wesentlichen dem für $x=0.25$ beschriebenen Verhalten. Unterschiede finden sich in Lage und Absolutwert der Extrema. Das positive Tieftemperaturmaximum ist zu höheren Temperaturen verschoben (58 K) und viel größer (30 %). Das negative Maximum liegt entsprechend bei $T_c=148$ K und ist auch vom Absolutwert ähnlich zu $x=0.25$. Oberhalb von T_c zeigen beide Dotierungen einen abnehmenden, fast identischen Magnetwiderstand.

6.3 Hall-Widerstand

Der Hall-Widerstand beider Substanzen (Abbildungen 6.5 und 6.7) zeigt bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom Magnetfeld deutlich das Verhalten des anomalen Hall-Effektes. Auf einen sehr steilen Anstieg bei kleinen Feldern unterhalb 0.1 Tesla folgt ein zweiter, wesentlich flacherer Anstieg. Dieser Anstieg ist bei $x=0.25$ und 60 K fast linear und verrundet mit steigender Temperatur, wobei der Übergang vom steilen zum flachen Anstieg ausgeschmiert wird. Der Hall-Widerstand erreicht sein Maximum im Absolutwert für $x=0.25$ bei ca. 140 K (120 K bei $x=0.21$). Oberhalb dieser Temperatur wird er kontinuierlich kleiner. Dies liegt vor allem daran, dass die Anfangssteigung der Hall-Widerstandskurven immer kleiner wird. Bei hohen Temperaturen nimmt der Hall-Widerstand einen nahezu linearen Verlauf aus der Null heraus an. Keiner dieser (fast) linearen Anstiege bei höheren Feldern ist auf einen Beitrag der Lorentz-Kraft zum Hall-Effekt zurückzuführen. Denn die Magnetisierungskurven beider Substanzen sind niemals gesättigt, wie bereits an der feldabhängigen Magnetisierung von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ im Inset der Abbildung 6.1 zu sehen war. Die Magnetisierung zeigt bei der tiefsten Temperatur (60 K) noch einen deutlichen Anstieg im Magnetfeld. Auch bei hohen Temperaturen ist noch eine beträchtliche Magnetisierung zu erkennen, die den Hall-Widerstand bestimmt.

Die Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigen den Hall-Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur. Beide Substanzen sind sich recht ähnlich. Es existiert ein Maximum unterhalb von T_c , das für $x=0.25$ ($x=0.21$) bei ca. $0.9 \cdot T_c$ ($0.8 \cdot T_c$) liegt. Unterschiede zum theoretisch erwarteten Verhalten (Maximum bei ca. $0.9 \cdot T_c$) sind auf eine ungenügende Punktdichte beim Übergang und die Ermittlung von T_c in einem Magnetfeld von $50 \text{ mT} \ll 0.9 \text{ Tesla}$ zurückzuführen. Oberhalb der Maximumtemperatur nimmt der Hall-Widerstand wie die Magnetisierung ab. Bei tiefen Temperaturen nimmt der

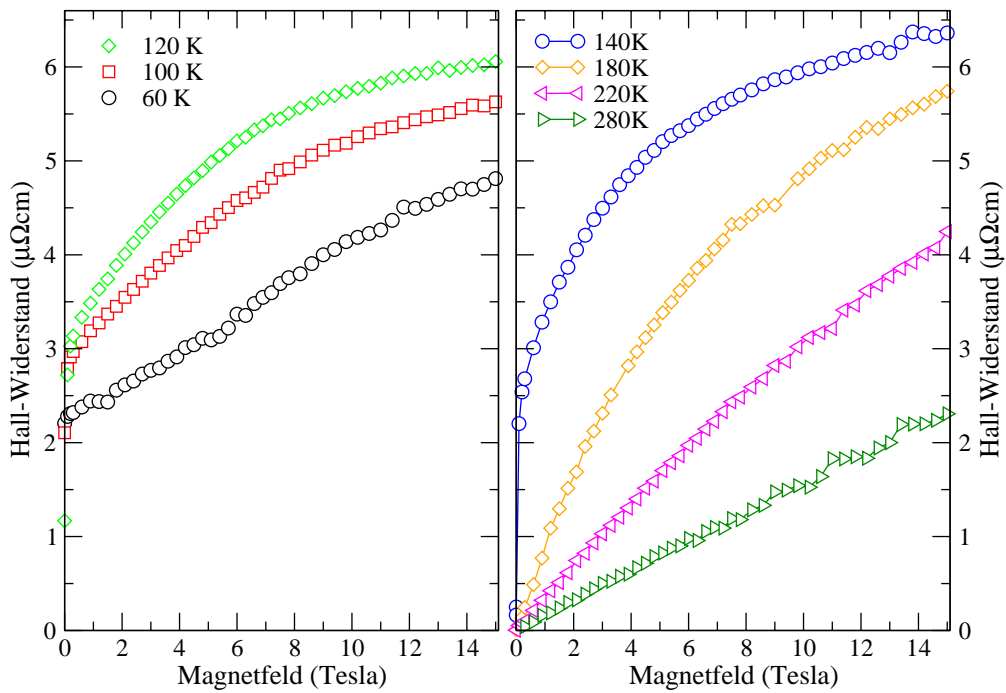


Abbildung 6.5: Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld (bis 15 Tesla) für verschiedene Temperaturen.

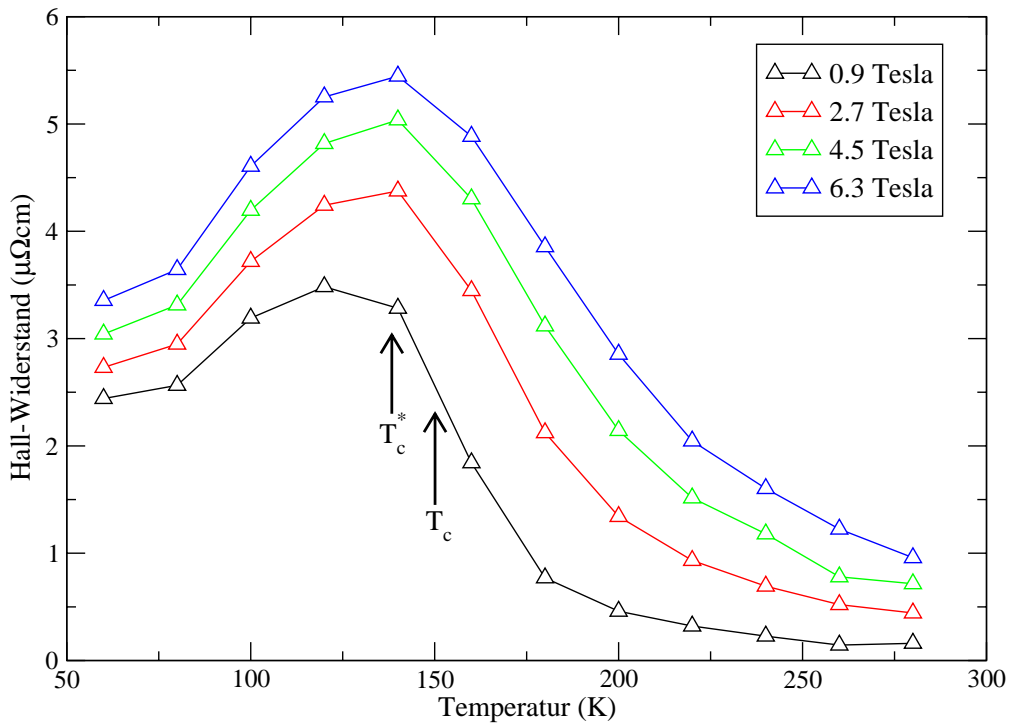


Abbildung 6.6: Temperaturabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ für verschiedene Magnetfelder (maximal 6.3 Tesla).

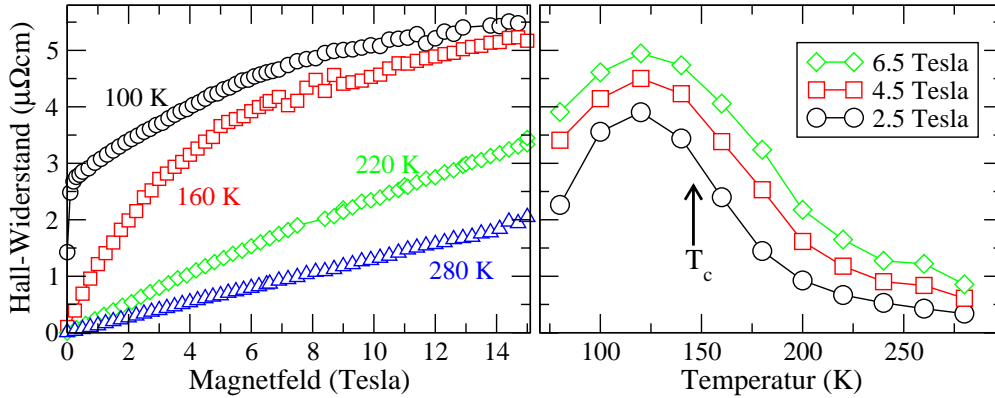


Abbildung 6.7: Hall-Widerstand von $La_{0.79}Ca_{0.21}CoO_3$. Links: in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld für verschiedene Temperaturen. Rechts: Temperaturabhängig. Man beachte, dass links in Magnetfeldern bis 15 Tesla gemessen wurde, rechts aber nur bis 6.5 Tesla.

Hall-Widerstand ebenfalls ab, obwohl die Magnetisierung zunimmt. Hier dominiert der Beitrag des anomalen Hall-Koeffizienten R_S den Hall-Widerstand, den wir nun untersuchen wollen.

6.4 Anomaler Hall-Effekt

Da die Magnetisierung das Verhalten des Hall-Widerstandes dominiert und der Lorentz-Beitrag zum Hall-Effekt in diesen Substanzen nicht erkennbar ist, kann der zweite Term in

$$\rho_{Hall} = R_S \cdot \mu_0 M + R_{Hall} \cdot B \quad (6.2)$$

vernachlässigt werden. Der anomale Hall-Koeffizient wird dann als Quotient aus dem experimentell bestimmten Hall-Widerstand und der Magnetisierung bei gleichem Feld und gleicher Temperatur berechnet:

$$R_S = \left. \frac{\rho_{Hall}}{\mu_0 M} \right|_{B,T}. \quad (6.3)$$

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder in der Abbildung 6.8 (offene Symbole, linke y-Skala) aufgetragen. Der anomale Hall-Koeffizient von $La_{0.75}Ca_{0.25}CoO_3$ zeigt über einen weiten Temperatur- und Magnetfeldbereich eine Korrelation mit dem Widerstand (rechte y-Skala), der zusätzlich für die entsprechenden Felder von 0.9 (kleinstes gemessenes Feld) und 6.3 Tesla (größtes Feld) eingezeichnet ist. Wie sich gut erkennen lässt, bilden die beiden Widerstandslinien oberhalb 100 K sowohl für die Temperatur- als auch

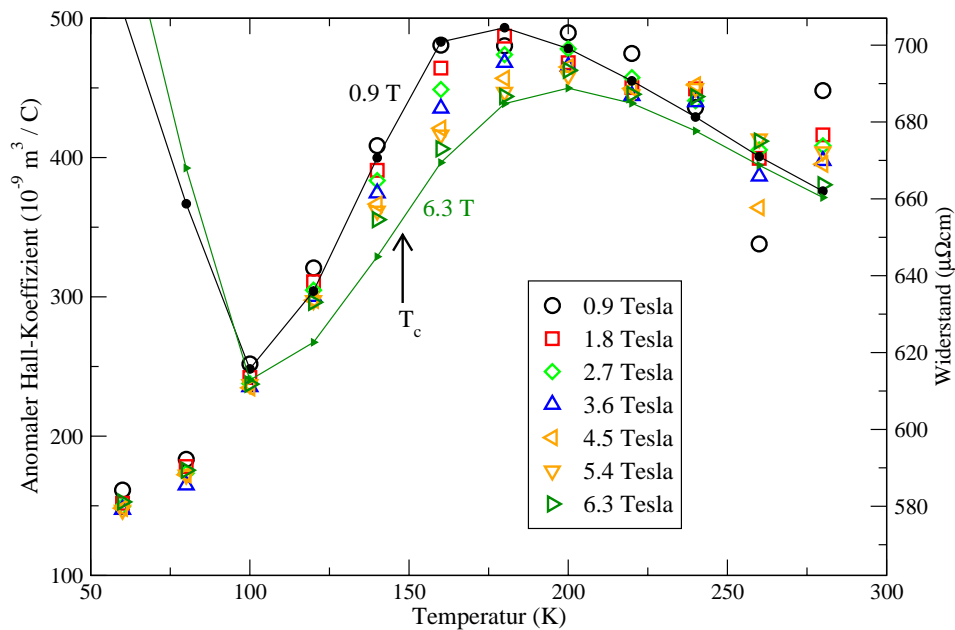


Abbildung 6.8: Anomaler Hall-Koeffizient von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Felder (offene Symbole, linke y-Skala). Die zusätzlichen Linien sind die korrespondierenden Widerstände für 0.9 und 6.3 Tesla (rechte y-Skala).

für die Magnetfeldabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten eine Einhüllende. Der anomale Hall-Koeffizient steigt mit der Temperatur an und erreicht bei 180-200 K ein Maximum. Danach fällt er wie der Widerstand ab. Der maximale Absolutwert für den anomalen Hall-Koeffizienten von $500 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ ist der höchste Wert der in dieser Arbeit überhaupt gemessen wurde. Im Bereich des großen negativen Magnetwiderstandes ist auch der anomale Hall-Koeffizient stark vom Magnetfeld abhängig. Entsprechend dem Widerstand nimmt R_S mit dem Feld ab.

Die Korrelation zwischen dem Widerstand und dem anomalen Hall-Koeffizienten wird in den Temperaturrandbereichen nicht mehr erfüllt. Bei Temperaturen unterhalb 100 K fällt R_S mit abnehmender Temperatur ab, während der Widerstand zunimmt und den bereits diskutierten positiven Magnetwiderstand zeigt. Die Magnetfeldabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten ist in diesem Bereich sehr klein, obwohl der positive Magnetwiderstand recht groß ist. Dies bedeutet, dass unterhalb 100 K der Widerstand von einem Beitrag dominiert wird, der mit dem Magnetfeld ansteigt, der anomale Hall-Koeffizient hingegen nicht. In Polykristallen kennt man solche Effekte für den normalen Hall-Effekt. Während der Transport in Richtung des angelegten elektrischen Feldes (z.B. x-Richtung) durch Korngrenzen gestört wird, bleibt der normale Hall-Effekt ungestört, da kein echter Transport in y-Richtung stattfindet. Es fällt nur

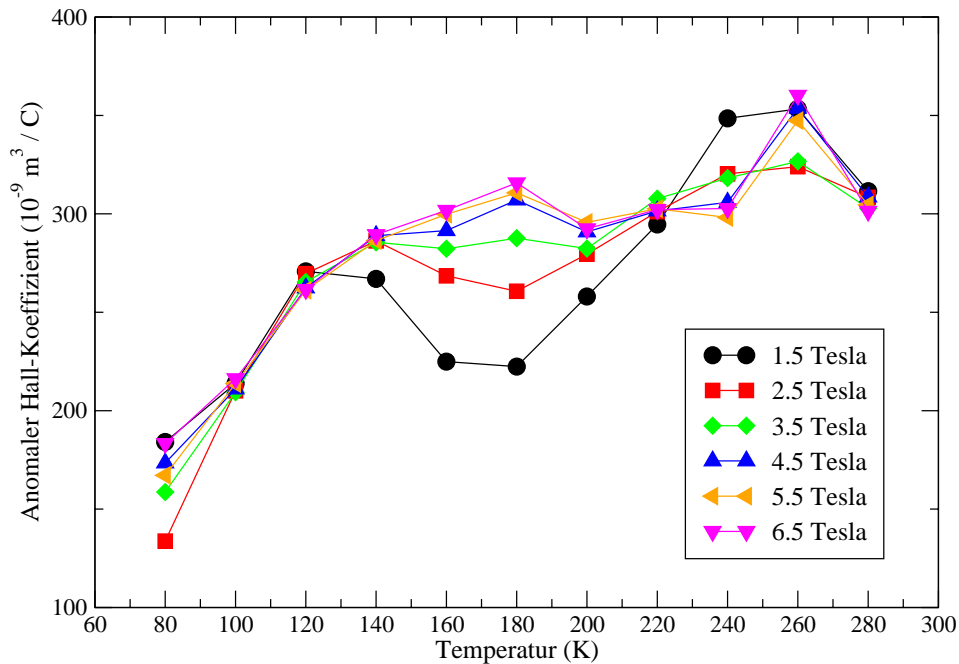


Abbildung 6.9: Anomaler Hall-Koeffizient von $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Felder.

eine Hall-Spannung ab. Dies kann dazu führen, dass der Widerstand von Polykristallen größer ist als der von Einkristallen, aber die normale Hall-Konstante in beiden Fällen sehr ähnlich ist.¹ Diese Argumentation kann in dieser Form nicht auf den anomalen Hall-Effekt übertragen werden, denn in der klassischen Theorie ist der anomale Hall-Effekt auf den asymmetrischen Anteil der Streuung zurückzuführen, die auch den Widerstand bestimmt. Es wäre also zu erwarten, dass der anomale Hall-Koeffizient sich ähnlich verhält wie der durch (symmetrische) Streuung bedingte Widerstand. Wenn die Abnahme des anomalen Hall-Effektes also auf eine Abnahme der Streuung hindeutet, könnte die Zunahme des Widerstandes auf die Lokalisierung der Ladungsträger an den Korngrenzen des Polykristalls zurückgeführt werden. Dies wiederum müsste sich aber im feldabhängigen Hall-Widerstand bemerkbar machen, da eine Abnahme der Ladungsträger aufgrund der Lokalisierung den Lorentz-Beitrag zum Hall-Widerstand ändert. Der Lorentz-Beitrag ist aber aufgrund des dominanten anomalen Hall-Effektes nicht aus den Hall-Widerstandsmessungen zu extrahieren. Die Ermittlung der Hall-Spannung bei noch tieferen Temperaturen (<60 K) war aufgrund des stark temperaturabhängigen Widerstandes nicht mehr zuverlässig. Somit ist eine endgültige Klärung des hier beobachteten Tieftemperaturverhaltens nicht möglich.

Im Gegensatz zum anomalen Hall-Koeffizienten ist der Widerstand oberhalb von

¹Dieser Effekt zeigt sich im Anhang bei $\text{Ru}_2\text{SrGdCu}_2\text{O}_8$ Polykristallen.

260 K nur noch schwach vom Magnetfeld abhängig. Bei konstanter Temperatur fächert R_S deutlich im Feld auf. Dabei nähern sich die R_S -Werte mit zunehmendem Magnetfeld an den Widerstandwert an. Dieses Verhalten spricht dafür, dass bei hohen Temperaturen aufgrund von thermischen Fluktuationen die Messungenauigkeit von Hall-Widerstand und Magnetisierung zunimmt. Bei kleinen Feldern sind die Messwerte für Magnetisierung (siehe Abbildung 6.1) und Hall-Widerstand (Abbildung 6.5) sehr klein und mit einem großen relativen Fehler behaftet. Mit dem Feld wachsen die Werte für Magnetisierung und Hall-Widerstand an und der relative Fehler wird kleiner. Dadurch wird die Bestimmung von R_S genauer. Diese Tendenz ist auch bei 240 K zu beobachten.

Der anomale Hall-Koeffizient von $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CoO}_3$ in Abbildung 6.9 streut sehr stark. Zwar ist ein Anstieg des anomalen Hall-Koeffizienten mit der Temperatur zu beobachten, jedoch existiert keine Korrelation zwischen R_S einerseits und dem Magnetfeld oder dem Widerstand andererseits. In einigen Temperaturbereichen nimmt R_S mit dem Magnetfeld zu (160-180 K), in anderen ab (80 K, 240 K). Während der Widerstand bei 150 K ein deutliches Maximum durchläuft, ist für R_S allenfalls ein Plateau zu erkennen. Auch hier fallen die Absolutwerte mit maximal $350 \cdot 10^9 \text{ m}^3/\text{C}$ sehr groß aus.

6.4.1 Widerstandsabhängigkeit von R_S

Die Korrelation zwischen dem anomalen Hall-Koeffizienten R_S und dem korrespondierenden Widerstand ρ bei $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ ist in Abbildung 6.10 in einer anderen Darstellung gezeigt. Da die Messwerte für 60 K und 80 K diese Korrelation offensichtlich nicht erfüllen, werden sie in dieser Auftragung weggelassen. Im Temperaturbereich von 120 bis 240 K ist der anomale Hall-Koeffizient eine lineare Funktion des Widerstandes, ausgedrückt durch

$$R_S = A + B_{ss} \cdot \rho \quad (6.4)$$

mit den Fitparametern $A = -1400 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ und $B_{ss} = 2.65 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \frac{1}{\mu\Omega\text{cm}}$. Diese Funktion ist als Linie in Abbildung 6.10 eingezeichnet. Wie sich gut erkennen lässt, folgt R_S sowohl bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Magnetfeld als auch bei konstantem Feld in Abhängigkeit von der Temperatur diesem Verlauf, was auf ein dominantes skew scattering hinweist. In den beiden Randbereichen unseres Temperaturintervalls gilt die Beziehung nicht mehr. Bei 100 K ($610 \mu\Omega\text{cm}$) liegen die Messpunkte ca. 10 % unterhalb der Linie, in der Magnetfeldabhängigkeit ist die Abnahme von R_S mit abnehmendem Widerstand angedeutet. Die Abweichung dieser Punkte von der Fitlinie könnte daran liegen, dass hier schon der Widerstand aufgrund eines zusätzlichen Beitrags der Lokalisierungseffekte zu groß ist und deswegen relativ zur Fitlinie

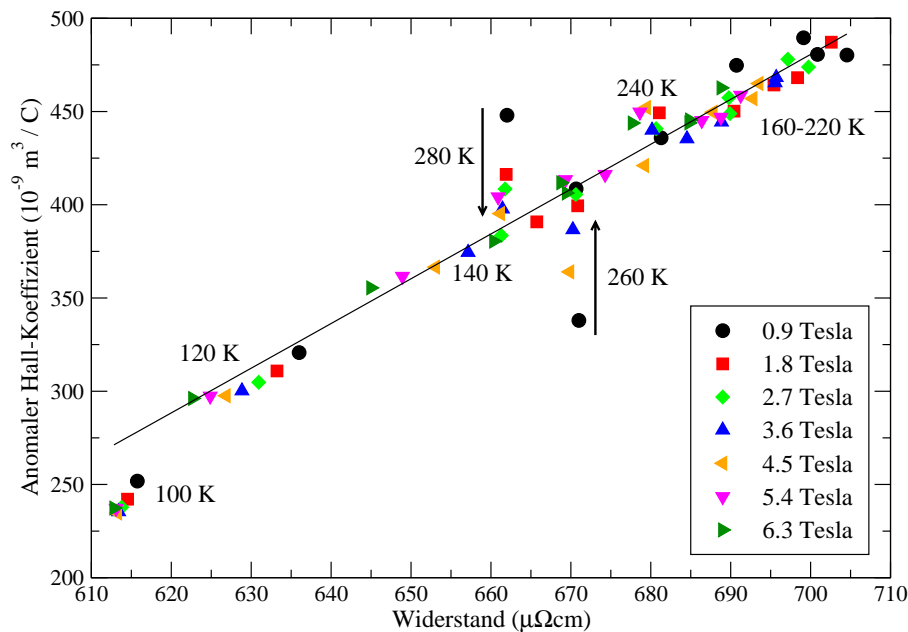


Abbildung 6.10: Anomaler Hall-Koeffizient von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit vom Widerstand für $T \geq 100 \text{ K}$. Die eingezeichnete Linie ist ein Fit an die Messdaten nach Gleichung 6.4.

zu weit rechts liegt.

Oberhalb von 260 K folgt R_S aus den oben beschriebenen Gründen nicht mehr dem linearen Widerstandsverhalten. Der Magnetwiderstand ist bei diesen Temperaturen sehr klein, so dass ein Auffächern von R_S im Feld in y -Richtung zu beobachten ist. Dieses Auffächern ist nicht einheitlich. Bei 260 K liegen die Punkte unterhalb, bei 280 K oberhalb der Fitlinie. Gemeinsam ist aber die Annäherung der Messwerte an die Fitlinie mit zunehmendem Magnetfeld, was die Vermutung der genaueren Messung für größere ρ_{Hall} - und $\mu_0 M$ -Werte unterstützt.

6.5 Vergleich mit Literaturdaten

In diesem Abschnitt wollen wir unsere Ergebnisse mit denen von Samoilov et al. [47, 48, 134] vergleichen. Diese Gruppe hat Messungen des Hall-Effektes und des Magnetwiderstandes an epitaktischen Filmen von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.2, 0.3$ und 0.5) studiert und dabei einen ungewöhnlich großen anomalen Hall-Effekt gefunden. Vor kurzem wurde von Baily et al. [137] ein noch größerer anomaler Hall-Effekt in einem $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CoO}_3$ Einkristall gefunden.

Auffälligster Unterschied im Widerstandsverhalten im Vergleich zu unseren Proben ist die Abwesenheit eines metallischen Bereichs in der $x=0.20$ Probe (obere Grafik

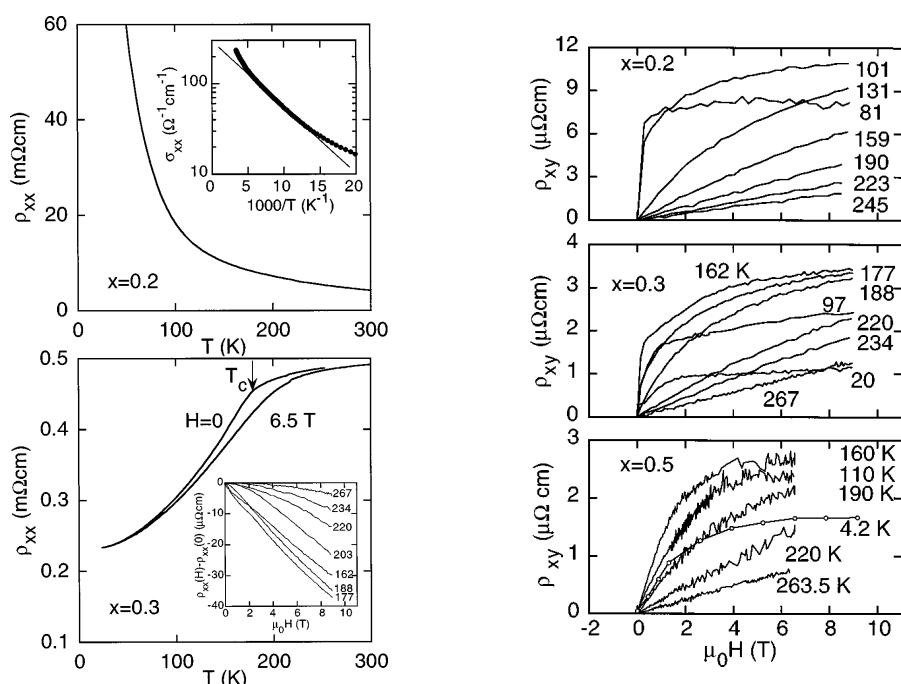


Abbildung 6.11: Links: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Dünnschichten ($x=0.2, 0.3$). Inset der oberen Grafik: Arrheniusplot der Leitfähigkeit. Inset der unteren Grafik: Magnetwiderstand der $x=0.3$ Substanz. Rechts: Hall-Widerstand für $x=0.2, 0.3$ und 0.5 in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen (aus [48]).

im linken Bild von Abbildung 6.11). Sie ist im gesamten Temperaturbereich monoton fallend mit einem Widerstandswert von ca. $18 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 100 K . Dieser Wert liegt eine Größenordnung über dem Wert unserer Polykristalle. Der mit sinkender Temperatur steigende Widerstand wird dabei von Samoilo et al. [48] auf die thermische Anregung von LS Co^{3+} nach IS oder HS gedeutet. Im Inset ist ein Arrheniusplot zu sehen, aus dem Samoilo et al. eine Anregungsenergie für den Spinübergang von 176 K ausrechnen. Im vorangegangenen Kapitel über die Eigenschaften der dotierten Kobaltate konnte jedoch anhand der thermischen Ausdehnung gezeigt werden, dass der thermisch getriebene Spinübergang von LaCoO_3 bereits für kleine Dotierungen mit Strontium unterdrückt wird und für $x > 0.20$ nicht existiert. Auch in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ gibt es keine Hinweise auf Spinübergänge. Das Widerstandsverhalten der $x=0.30$ Probe (unteres Bild der linken Abbildung 6.11) zeigt über den gesamten Temperaturbereich metallisches Verhalten, wie wir es auch später an unseren $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Einkristallen finden werden. Der Magnetwiderstand im Inset entspricht qualitativ dem erwarteten Verhalten, während der Magnetwiderstand für $x=0.20$ vergleichsweise klein ist ($< 1.5 \%$) [47].

Der Hall-Widerstand beider Substanzen zeigt ein unseren Ergebnissen entspre-

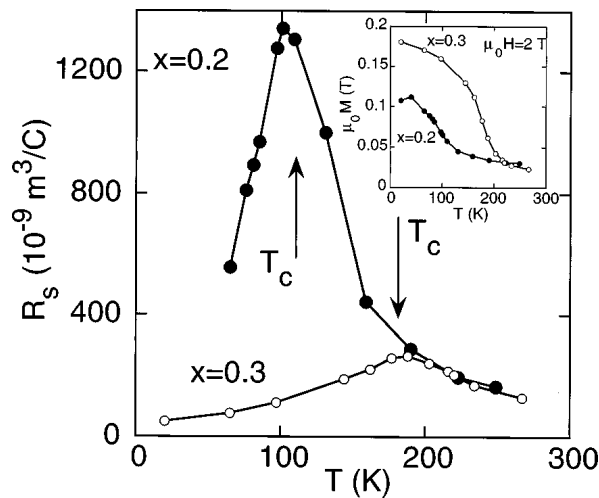


Abbildung 6.12: Die Temperaturabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten R_S (aus [48]). Im Inset ist die Magnetisierung in einem Feld von 2 Tesla gezeigt.

chendes Verhalten. Bei tiefen Temperaturen findet sich ein sehr steiler Anstieg bei kleinen Feldern, anschließend wird der Anstieg des Hall-Widerstandes sehr viel kleiner, bei $x=0.2$ scheint der Hall-Widerstand in großen Magnetfeldern sogar gesättigt. Aus dem Hall-Widerstand bei 2 Tesla und den entsprechenden Magnetisierungen (im Inset von Abbildung 6.12) berechnen Samoilo et al. den anomalen Hall-Koeffizienten R_S , wie er in Abbildung 6.12 zu sehen ist. Sie finden für $x=0.2$ einen außergewöhnlich großen anomalen Hall-Koeffizienten von über $1200 \cdot 10^{-9} \frac{m^3}{C}$. Dies nennen sie dann einen “gigantischen anomalen Hall-Effekt”, der außerdem stark temperaturabhängig ist. Sein Maximum korrespondiert mit der Curie-Temperatur T_c . Diese Auswertung von Samoilo et al. ist in zwei Punkten kritisch. Erstens haben wir in Abbildung 6.8 gezeigt, dass der Absolutwert des anomalen Hall-Koeffizienten vom Magnetfeld abhängt. Bei 150 K ist $R_S(6.3 \text{ Tesla})$ im Vergleich zu $R_S(0.9 \text{ Tesla})$ um 17 Prozent unterdrückt. Der von Samoilo et al. ausgewertete Hall-Widerstand in einem Magnetfeld von 2 Tesla ist in diesem Sinne willkürlich gewählt. Zweitens wurde die Magnetisierung ihrer Filme aus der Differenz der Magnetisierungsmessungen der Substrate ohne und mit aufgedampften Film ermittelt. Dies ist mit einem größeren Fehler behaftet als unsere SQUID-Messungen, die an größeren Polykristallen durchgeführt wurden.

Offensichtlich existiert bei Samoilo et al. keine Korrelation zwischen dem Widerstand und dem anomalen Hall-Koeffizienten für $x=0.2$, da der Widerstand im gesamten Temperaturbereich fällt, während R_S ein steiles Maximum durchläuft. Im Folgenden wurden aus den Ergebnissen von Samoilo et al. an $x=0.30$ der Widerstand (unteres Bild in der linken Hälfte von Abbildung 6.11) und der anomale Hall-Koeffizient (linkes Bild in Abbildung 6.12) bei gleicher Temperatur extrahiert und als $R_S(\rho)$ in

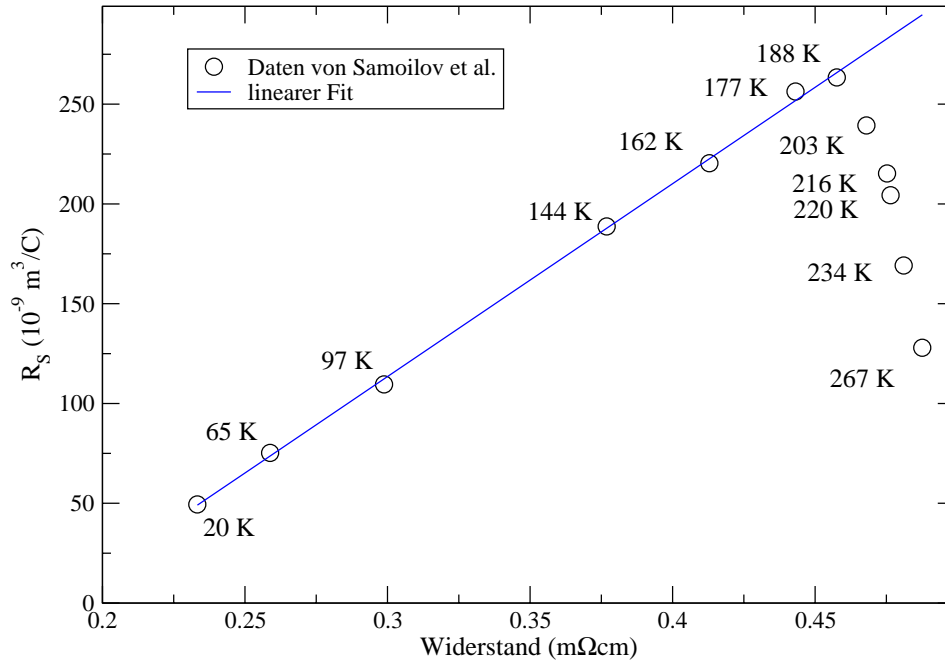


Abbildung 6.13: Anomaler Hall-Koeffizient R_S für $x=0.30$ (aus Abbildung 6.12) als Funktion des Widerstandes (aus Abbildung 6.11). Die eingezeichnete Linie folgt dem Fit $R_S = A + B_{ss} \cdot \rho$ mit $A = -176 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ und $B = 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \frac{1}{\mu\Omega\text{cm}}$.

Abbildung 6.13 aufgetragen. Unterhalb von T_c findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Widerstand und dem anomalen Hall-Koeffizienten. Die Steigung der extrapolierten Linie liegt mit $1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \frac{1}{\mu\Omega\text{cm}}$ in der Nähe unseres $x=0.25$ Wertes ($2.65 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \frac{1}{\mu\Omega\text{cm}}$) und der Absolutwert des Maximums ($260 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$) liegt unter dem für $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ gemessenen Wert. Während oberhalb von T_c der Widerstand weiterhin metallisch ansteigt, fällt R_S stark ab. Da die Hall-Widerstandskurven im Magnetfeld im rechten Bild von Abbildung 6.11 unseren sehr ähnlich sind, könnte dies an Unstimmigkeiten bei der Bestimmung der Magnetisierung liegen. Wie im Inset von Abbildung 6.12 zu sehen ist, schneiden sich die Magnetisierungskurven für die unterschiedlichen Dotierungen oberhalb von 200 K, was aufgrund der Dotierung nicht zu erwarten ist, sondern nur eine Messungenauigkeit sein kann.

Ein weiterer Unterschied in den Ergebnissen ist die Lage des Maximums. Während Samoilov et al. ein Zusammenfallen von T_c und R_S -Maximum finden, liegt das R_S -Maximum von $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ ca. 30-50 K oberhalb von T_c . Um die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Samoilov et al. und unseren Ergebnissen besser verstehen zu können, werden in den nachfolgenden Kapiteln die elektrischen Transporteigenschaften von Strontium-dotierten Einkristallen untersucht.

Kapitel 7

Elektrischer Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

In diesem Kapitel werden der Widerstand und seine Ableitung, sowie der Magnetwiderstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Einkristallen untersucht. Mögliche Modelle für den elektrischen Transport werden im Anschluss diskutiert.

7.1 Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25$ & 0.30)

Die Widerstände von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ (Abbildung 7.1) und $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ (Abbildung 7.2) ähneln sich in ihrer Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit sehr stark. Ohne Magnetfeld steigt der Widerstand in beiden Systemen mit zunehmender Temperatur nichtlinear an und geht oberhalb der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_c , extrahiert aus den Magnetisierungsdaten bei 50 mT [107], mit wesentlich geringerer Steigung in einen fast linearen Anstieg über. Dieses Verhalten lässt sich gut erkennen, wenn man den Inset der Abbildungen betrachtet. Dort sind die Ableitungen der Widerstände nach der Temperatur gezeigt. In der Nullfeldkurve ist ein deutlicher Peak zu erkennen. Die Temperatur dieser Anomalie in der Ableitung des Widerstandes wird mit T_c^* bezeichnet. Die Temperaturen $T_c^*(x = 0.30) \approx 220$ K und $T_c^*(x = 0.25) \approx 203$ K stimmen gut mit den T_c 's der Magnetisierung überein, wie in Tabelle 7.1 gezeigt ist. Mira et al. [138] haben ebenfalls die Übergangstemperaturen von Einphasen-Polykristallen mit entsprechender Dotierung bestimmt. Für beide Dotierungen finden sie, dass die T_c^* 's wesentlich größer sind als die T_c 's (um 15-20 K), die bei beiden Dotierungen fast gleich sind. Die Übereinstimmung von T_c^* mit T_c ist ein Zeichen für die hohe Qualität der Einkristalle. Ein weiteres Indiz der Qualität ist das Widerstandsverhalten bei tiefen Temperaturen. Mahendiran et al. [132, 139] finden in ihren $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Polykristallen bei tiefen Temperaturen einen Anstieg des Widerstandes mit fallender Temperatur. Diesen Anstieg diskutieren sie im Rahmen

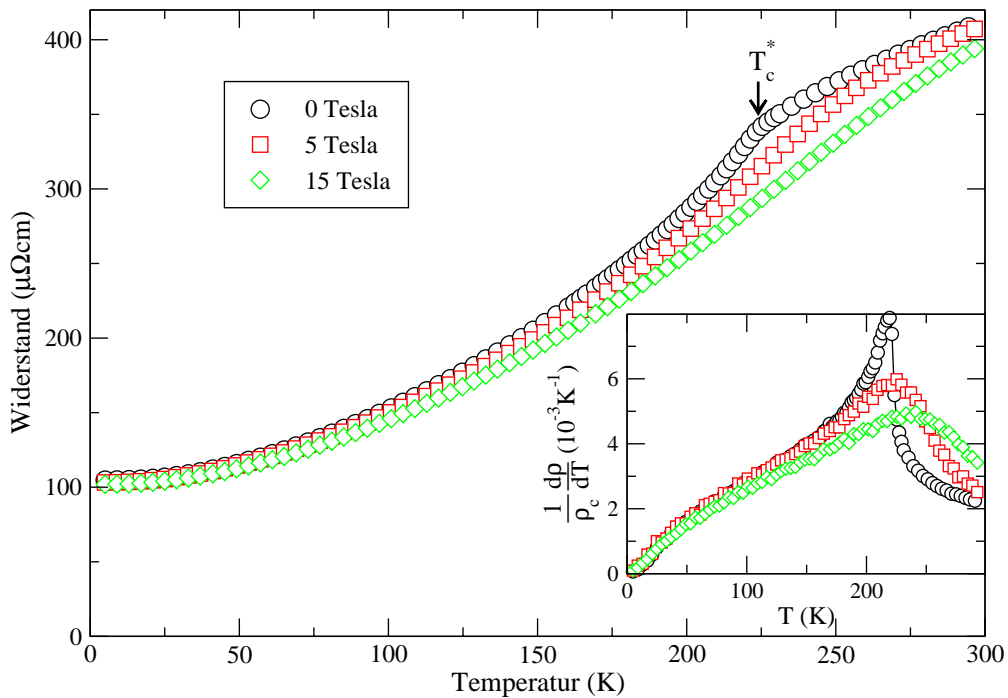


Abbildung 7.1: Temperaturabhängiger Widerstand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ in verschiedenen Magnetfeldern. Im Inset ist die Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur zu sehen.

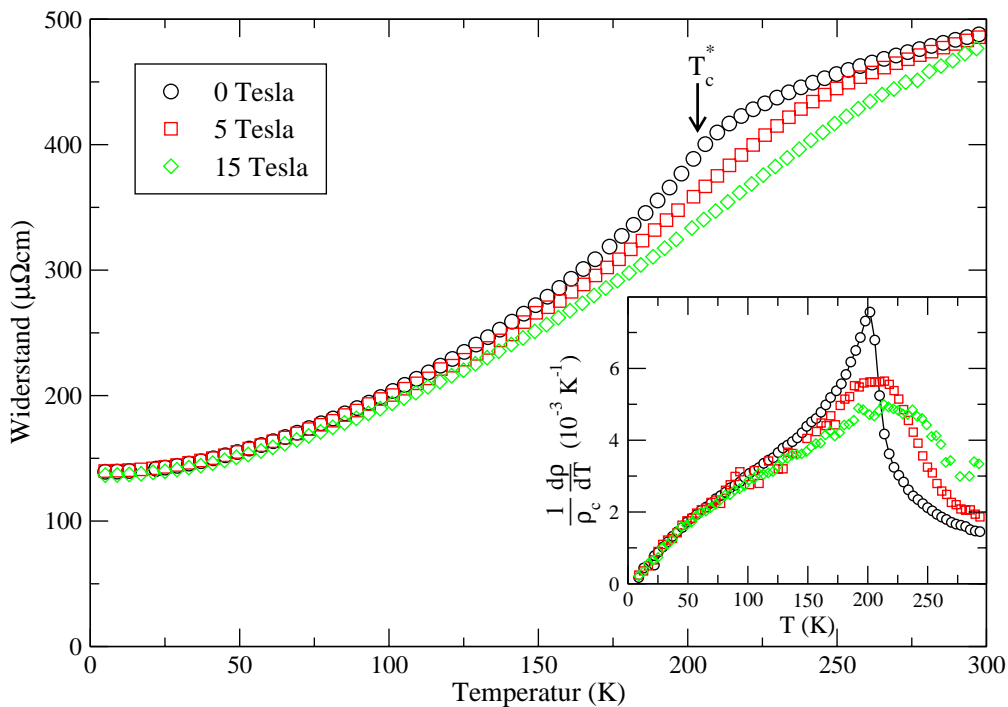


Abbildung 7.2: Temperaturabhängiger Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ in verschiedenen Magnetfeldern. Im Inset ist die Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur zu sehen.

7.1. Widerstand von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.25$ & 0.30)

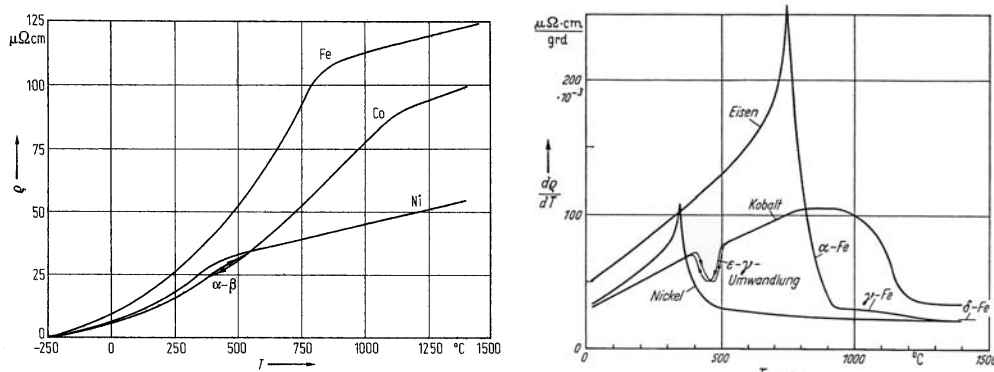


Abbildung 7.3: Links: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ρ von polykristal- linem Eisen (Fe), Kobalt (Co) und Nickel (Ni). Rechts: Temperaturabhängigkeit der Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur (aus [140]). Die Temperaturskala ist in Grad Celsius aufgetragen. $T_c(\text{Fe}) = 761$ K, $T_c(\text{Co}) = 1115$ K, $T_c(\text{Ni}) = 354$ K (aus [52]).

eines möglichen Spinübergangs der Co^{3+} -Ionen. Bei unseren Einkristallen biegt der Widerstand bei tiefen Temperaturen in einen Restwiderstand ein. Er zeigt keinerlei Anzeichen eines Wiederanstiegs. Der vermeintliche Spinübergang bei den Polykristallen wird dann, wie es Mahendiran et al. selber auch für möglich halten, nur ein Unordnungseffekt aufgrund von Probenverunreinigungen oder Korngrenzen sein, der auch in den Kalzium-dotierten Polykristallen aus dem vorhergehenden Kapitel auftrat. Der Restwiderstand $\rho_0(x = 0.30)$ wird zu $105 \mu\Omega\text{cm}$ bestimmt und liegt unterhalb von $\rho_0(x = 0.25) = 141 \mu\Omega\text{cm}$. Er wird als Funktion der Dotierung auf zwei unterschiedliche Arten beeinflusst. Zum einen werden mit zunehmender Dotierung zusätzliche Ladungsträger in das System eingebracht, welche die Leitfähigkeit verbessern. Zum anderen entsteht zusätzliche statische und unmagnetische Unordnung durch die zufällige Ersetzung der Lanthan-Ionen durch die Dotierungsionen. Da der Restwiderstand sinkt, muss der Einfluss der zusätzlichen Ladungsträger dominant sein in diesem Dotierungsbereich.

Das Zusammenfallen von T_c^* und T_c , sowie der starke Abfall des Widerstandes bei Abkühlung im Bereich magnetischer Ordnung mit einem Maximum in der Ableitung $d\rho/dT$ wird für ferromagnetische Metalle erwartet [141]. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.3 der Widerstand und die Ableitung des Widerstandes der ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel gezeigt [140]. Im Widerstand zeigt sich ein den Kobaltaten ähnlicher, stark nichtlinearer Anstieg mit einem Knick bei T_c . In der Ableitung ist ein deutlicher Peak bei Eisen und Nickel zu erkennen. Oberhalb von T_c zeigen Eisen, Kobalt und Nickel eine lineare Temperaturabhängigkeit, was auf phononische Streuung zurückgeführt wird. Allerdings ist das Restwiderstandsverhält-

nis von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25, 0.30$) mit $RRR = 3-4$ sehr viel kleiner als bei den gezeigten ferromagnetischen Metallen aus Abbildung 7.3 ($RRR > 40$). Einen zu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ vergleichbaren Widerstandsverlauf mit ähnlichem $RRR \approx 2$ zeigen der Doppel-Perowskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($T_c \approx 410 - 450$ K) [142, 143] und die Pyrochlor-Verbindung $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($T_c = 73$ K) [144]. Beide Systeme sind möglicherweise halbmetallische Ferromagnete.

Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird der Widerstand in der Nähe von T_c^* unterdrückt. Dies ist in den Abbildungen 7.1 und 7.2 zu sehen. Unterhalb von 100 K und oberhalb 280 K ist der Einfluss des Magnetfeldes nur sehr gering. Die Ableitungen $d\rho/dT$ ($B \neq 0$) zeigen für zunehmende Magnetfelder einen sanfteren Übergang, der Peak in der Ableitung verbreitert stark mit dem Magnetfeld und wird zu höheren Temperaturen hin verschoben. Der temperaturabhängige Magnetwiderstand in 15 Tesla

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(15 \text{ Tesla}) - \rho(0 \text{ Tesla})}{\rho(0 \text{ Tesla})} \quad (7.1)$$

ist in Abbildung 7.4 für beide Substanzen aufgetragen. Der Magnetwiderstand ist im gesamten Temperaturbereich negativ und sein Betrag hat für beide Dotierungen ein Maximum, welches leicht oberhalb von T_c^* liegt. Auf beiden Seiten des Maximums nimmt der Magnetwiderstand ab, wobei er für tiefere Temperaturen in eine Sättigung läuft ($x=0.25$) bzw. leicht ansteigt ($x=0.30$). Bei den tiefsten Temperaturen existiert ein endlicher Magnetwiderstand von 2-3 %. Der Abfall zu tiefen Temperaturen hin kann an der zunehmenden Ordnung der Spins mit abnehmender Temperatur liegen, denn die thermische Energie $k_B T$ reicht nicht mehr für Spinanregungen aus, an denen die Elektronen streuen können. Oberhalb von T_c ist die Energie des Magnetfeldes viel kleiner als $k_B T$ und das Magnetfeld kann die Spins nicht mehr ordnen, so dass die Spin-Unordnungsstreuung einen konstanten Widerstandsbeitrag liefert.

In vergleichbarem $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ beträgt der maximale Magnetwiderstand 64 % in 7 Tesla [39], in den bereits erwähnten $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 7 % in 7 Tesla [143]. Die Abnahme für $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ beträgt 13 % in 9 Tesla, der Magnetwiderstand verschwindet aber bei tiefen Temperaturen [144].

In ferromagnetischen Metallen wird der Widerstand ohne Magnetfeld in einem Temperaturbereich unterhalb von T_c durch eine T^2 -Abhängigkeit beschrieben [84, 89, 145–147]. Diese Beziehung ist für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25, 0.30$) in einem Temperaturbereich von ca. 50-170 K gut erfüllt, wie man anhand des linearen Verlaufs der Ableitungen des Widerstandes in den Insets der Abbildungen 7.1 und 7.2 sehen kann. In Abbildung 7.5 ist der Widerstand gegen die quadratische Temperatur für beide Substanzen aufgetragen. Unterhalb von T_c^* kann der Widerstand im genannten Temperaturbereich durch die Funktion

7.1. Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25$ & 0.30)

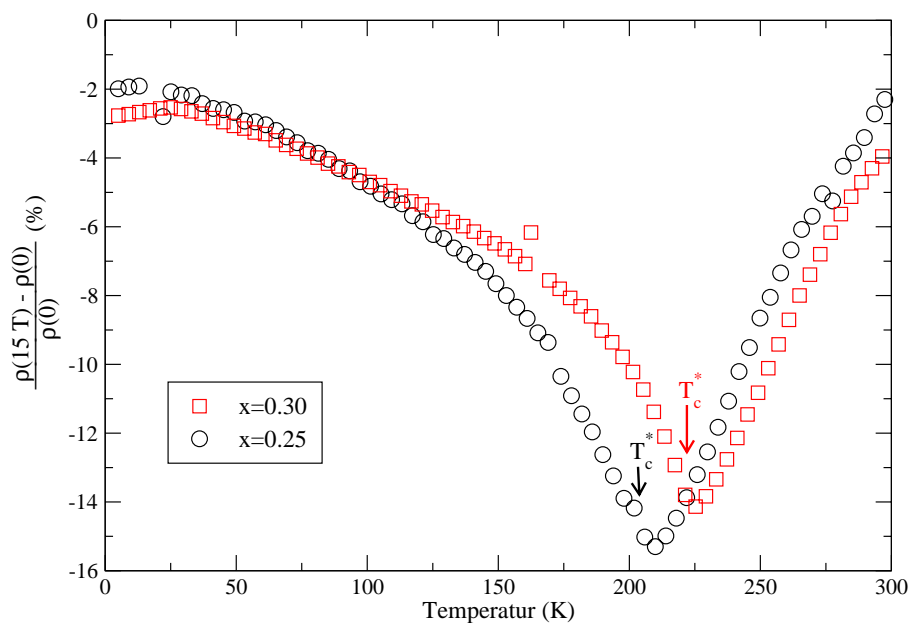


Abbildung 7.4: Temperaturabhängiger Magnetwiderstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25$ und 0.30) in einem Magnetfeld von 15 Tesla.

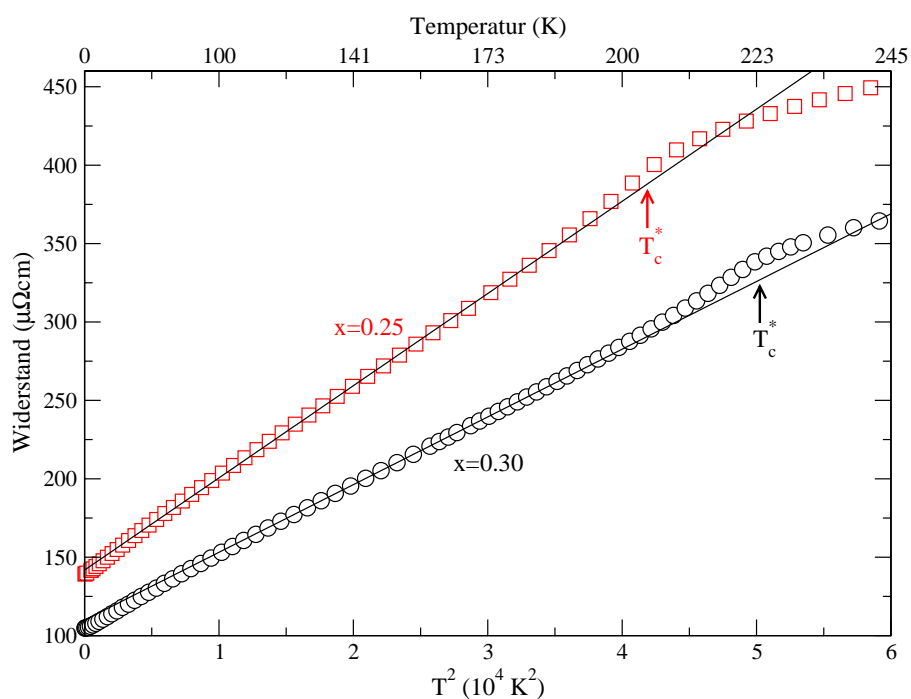


Abbildung 7.5: Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25, 0.30$) aufgetragen gegen die quadratische Temperatur. Die Linien entsprechen Fits nach Gleichung 7.2 in einem Temperaturbereich 50-170 K.

Dotierung	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ_c ($\mu\Omega\text{cm}$)	A_2 ($\frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{K}^2}$)	T_c^* (K)	T_c (K)
x=0.30	105	340	$4.4 \cdot 10^{-3}$	220	224
x=0.25	141	396	$5.9 \cdot 10^{-3}$	203	204

Tabelle 7.1: Fitparameter für Gleichung 7.2 zu den temperaturabhängigen Widerständen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ aus der Abbildung 7.5.

$$\rho(T) = \rho_0 + A_2 \cdot T^2 \quad (7.2)$$

beschrieben werden. In der Tabelle 7.1 sind die Fitparameter für die Anpassung von Gleichung 7.2 an die experimentell bestimmten Widerstände notiert. Oberhalb von 150 K werden die Daten, aufgrund stärkerer Spinfluktuationen nahe T_c , durch den Fit nicht mehr gut wiedergegeben. Unterhalb von 50 K ist die Temperaturabhängigkeit zwar weiterhin fast quadratisch, der Vorfaktor A_2 wird jedoch etwas größer. Dies ist in den Ableitungen gut an dem steileren Abfall zu tiefen Temperaturen hin zu erkennen. Die hier bestimmten A_2 -Werte im Temperaturbereich 50 – 170 K sind vergleichbar mit den A_2 -Werten von CrO_2 ($3.1 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$) [146] und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($2.2 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$) [147] und um zwei Größenordnungen größer als bei den ferromagnetischen Metallen Fe, Co und Ni ($1.3 - 1.6 \cdot 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$) [146]. Der Faktor A_2 , der die quadratische Temperaturabhängigkeit beschreibt, ist in ferromagnetischen Metallen mit der spezifischen Wärme γ verbunden [148]. Die Proportionalität $A_2 \propto \gamma^2$ ist experimentell gut untersucht und für Eisen, Kobalt und Nickel gilt $A_2/\gamma^2 \approx 9 \cdot 10^{-7} \mu\Omega\text{cm} \left(\frac{\text{mol}\cdot\text{K}}{\text{m}\cdot\text{J}}\right)^2$ [149], während CrO_2 und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ein um zwei Größenordnungen höheres Verhältnis haben, was in der Nähe des Wertes für die Schwer-Fermionen-Systeme von $A_2/\gamma^2 = 1 \cdot 10^{-5} \mu\Omega\text{cm} \left(\frac{\text{mol}\cdot\text{K}}{\text{m}\cdot\text{J}}\right)^2$ liegt [146, 147, 149]. Leider befindet sich die Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme am Institut erst im Aufbau, so dass ein Vergleich von A_2 mit dem Koeffizienten γ der spezifischen Wärme im Rahmen dieser Arbeit entfallen muss.

In einigen Manganaten wird die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes unterhalb von T_c durch $\rho \propto T^{2.5}$ beschrieben [84, 89]. Dieses Verhalten wird dahingehend interpretiert, dass neben dem üblichen T^2 -Term ein zusätzlicher $T^{9/2}$ -Term zum Widerstand beiträgt, wobei der erste der dominierende ist. Die beiden Terme repräsentieren die Elektron-Magnon Streuung bzw. Zwei-Magnon-Streuprozesse aufgrund der Doppelaustausch-Wechselwirkung [77]. In den Kobaltaten spielen Terme höherer Ordnung keine wesentliche Rolle bei der Beschreibung des Widerstandes, entsprechende Fits liefern einen verschwindend kleinen Anteil proportional $T^{9/2}$ im Promillebereich. Dies ist ein Hinweis auf einen wesentlich kleineren Einfluss des Doppelaustausches in den Kobaltaten.

7.1. Widerstand von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.25$ & 0.30)

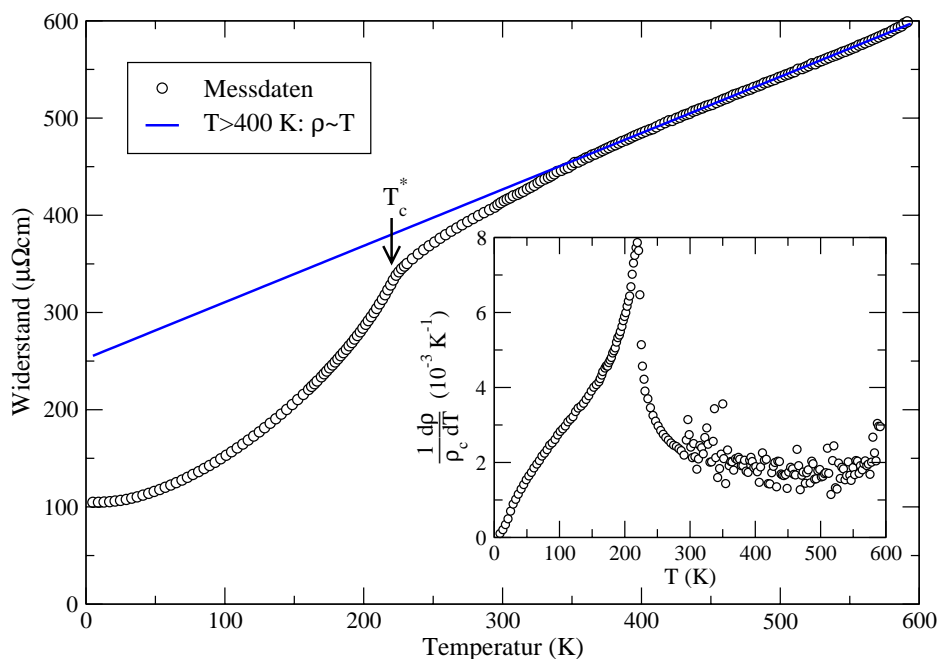


Abbildung 7.6: Widerstand von $La_{0.70}Sr_{0.30}CoO_3$ bis 600 K mit einem linearen Fit $\rho = A + B \cdot T$ ($A = 250 \mu\Omega cm$, $B = 0.6 \mu\Omega cm/K$) oberhalb 400 K. Im Inset ist die Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur abgebildet.

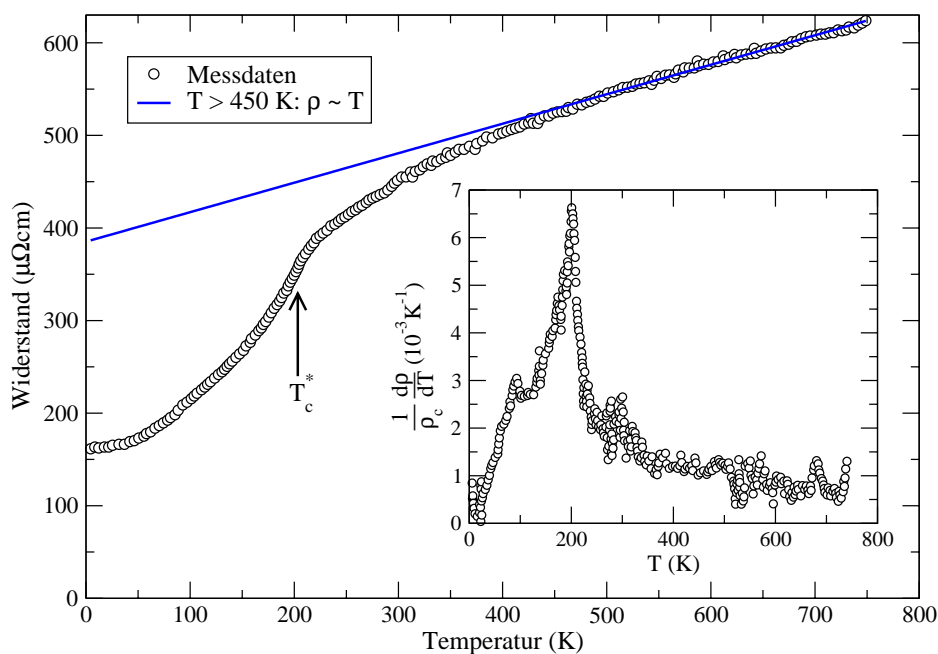


Abbildung 7.7: Widerstand von $La_{0.75}Sr_{0.25}CoO_3$ bis 800 K mit einem linearen Fit $\rho = A + B \cdot T$ ($A = 390 \mu\Omega cm$, $B = 0.3 \mu\Omega cm/K$) oberhalb 450 K. Im Inset ist die Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur zu sehen.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wird vervollständigt durch Messungen im Bereich $300 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$. Diese wurden an $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ von C. Hanebeck [104], bzw. an $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ von C. Zobel [114] durchgeführt und sind in den Abbildungen 7.6 bzw. 7.7 zu sehen. Zu den Widerstandsdaten im Hauptbild wurde jeweils die Ableitung im Inset berechnet. Die größere Streuung der Werte gegenüber den Messungen im Temperaturbereich unterhalb 300 K liegt an der Messung des Widerstandes bei einer konstanten Temperaturdrift. Im Gegensatz zu den ferromagnetischen Metallen Eisen, Kobalt und Nickel ist der Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ oberhalb von T_c^* nicht linear. Er scheint zwar oberhalb von 450 K einen linearen Verlauf einzunehmen, wie die eingezeichnete Gerade suggeriert, aber die Ableitung nimmt bis 800 K kontinuierlich ab. Bei $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ scheint die Ableitung ab ca. 450 K im Rahmen der Streuung eine Konstante zu sein, was auf lineares Widerstandsverhalten schließen lässt. Diese schwach lineare Temperaturabhängigkeit bedeutet, dass Elektron-Phonon-Streuung in diesem Temperaturbereich nicht dominant ist.

Der Widerstand von $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ zeigt oberhalb von T_c ebenfalls metallisches Verhalten. Dies ist in den Manganaten aber im Allgemeinen abhängig vom Dotierungsion. Wird bei gleicher Dotierung das Strontium durch Kalzium oder Barium ersetzt, ist der Widerstand oberhalb von T_c nicht mehr metallisch. Stattdessen durchläuft das System einen Metall-Isolator-Übergang [80]. Dieses Verhalten wird gut beschrieben durch das Hüpfen von kleinen Polaronen, welche eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{1}{T} \cdot e^{\frac{-E_\sigma}{k_B \cdot T}} \quad (7.3)$$

zeigen [82]. Da dieses Verhalten bei den Kobaltaten nicht vorhanden ist, kann der Einfluss von Polaronen bei Dotierung mit Strontium so gut wie ausgeschlossen werden. Der Einfluss der Jahn-Teller-Verzerrung, der in den Manganaten eine wichtige Rolle in der Beschreibung des Transports spielt [40], scheint in den Kobaltaten eher unbedeutend zu sein.

Aus dem Widerstand lässt sich über die Gleichungen 2.20 und 2.27 auf Seite 9 bzw. 10 die Streuzeit und die effektive freie Weglänge berechnen. Dazu wird die Ladungsträgerdichte aus der Anzahl der Elektronen pro Kobalt-Ion (Dotierungsgrad x) und dem Volumen der Einheitszelle (55 \AA^3) näherungsweise bestimmt zu

$$n = \frac{x}{V_{\text{Einheitszelle}}}, \quad (7.4)$$

womit auch die Fermigeschwindigkeit

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (7.5)$$

	x=0.25		x=0.30		Eisen (aus [52])
Temperatur	5 K	300 K	5 K	300 K	273 K
ρ ($\mu\Omega cm$)	140	490	100	420	8.9
n ($\frac{1}{m^3}$)	$4.5 \cdot 10^{27}$		$5.4 \cdot 10^{27}$		$1.7 \cdot 10^{29}$
$\tau = \frac{m}{ne^2\rho}$ ($10^{-15} sec$)	5.6	1.6	6.6	1.6	2.4
v_F ($\frac{m}{s}$)	$5.9 \cdot 10^5$		$6.3 \cdot 10^5$		$20 \cdot 10^5$
$l = v_F \cdot \tau$ (Å)	33	9.4	41	10	47

Tabelle 7.3: Ladungsträgerdichte n , Streuzzeit τ und mittlere freie Weglänge l bei Helium- und Raumtemperatur für $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ im Vergleich zu Eisen.

genähert wird. Die Berechnung der Streuzzeit und der freien Weglänge aus den elementaren Gleichungen für ein einfaches Metall sind in Tabelle 7.3 für Helium- und Raumtemperatur zusammengefasst. Zum Vergleich dienen Daten für Eisen.

Der berechnete Wert für die mittlere freie Weglänge l bei 300 K liegt in der Nähe der Gitterkonstante $a \approx 3.8 \text{ Å}$, so dass die Mott-Ioffe-Regel Grenze für metallische Leitfähigkeit $l/a \gg 1$ zwar noch erfüllt ist, aber schon im Grenzbereich liegt. Dies könnte das angedeutete Sättigungsverhalten der Widerstandes bei hohen Temperaturen (leichte Linkskrümmung) erklären.

7.1.1 Ableitung des Widerstandes

Die Anomalie in der Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur $d\rho/dT$ in der Nähe von T_c wird in ferromagnetischen Metallen beobachtet. Sie steht in Verbindung mit der Singularität der spezifischen Wärme bei T_c [150]. In den Abbildungen 7.8 und 7.9 sind die Ableitungen des Widerstands von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0.25, 0.30$) normiert auf den Widerstandswert $\rho_c(T_c^*)$ aus Tabelle 7.1 gezeigt. Der eingezeichnete Fit entspricht der folgenden Funktion, die im Allgemeinen benutzt wird, um kritische Divergenzen zu beschreiben [151]:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho}{dT} &= \frac{A}{\lambda} \left(\left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-\lambda} + 1 \right) + B \quad T > T_c^*, \\
 \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho}{dT} &= \frac{A'}{\lambda'} \left(\left| \frac{T-T_c'}{T_c'} \right|^{-\lambda'} + 1 \right) + B' \quad T < T_c^*.
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

Als Fitparameter dienen oberhalb T_c^* die Faktoren λ , A , B und T_c (unterhalb entsprechend λ' , A' , B' und T_c'). Sie sind in Tabelle 7.4 für die jeweilige Dotierung oberhalb und unterhalb von T_c^* zusammengestellt. Im Limes $\lambda \rightarrow 0$ (oder $\lambda' \rightarrow 0$) beschreibt diese Funktion eine logarithmische Divergenz. Die Bestimmung von λ ist dabei stark abhängig von dem T_c -Wert [151]. Fits mit unveränderlichem $T_c (= T_c^*)$ liefern nicht unbedingt die besten Ergebnisse, was an thermischen Fluktuationen und einer unzu-

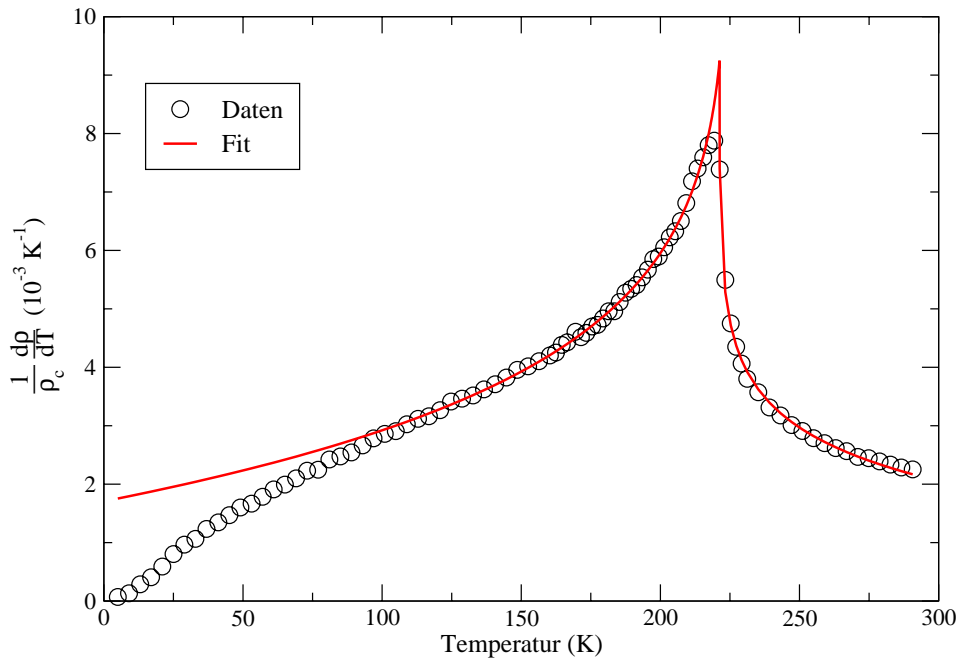


Abbildung 7.8: Skalierte Ableitung des Widerstandes von $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{CoO}_3$ nach der Temperatur. Die offenen Kreise sind die Messpunkte, die durchgezogene Linie der Fit nach Gleichung 7.6.

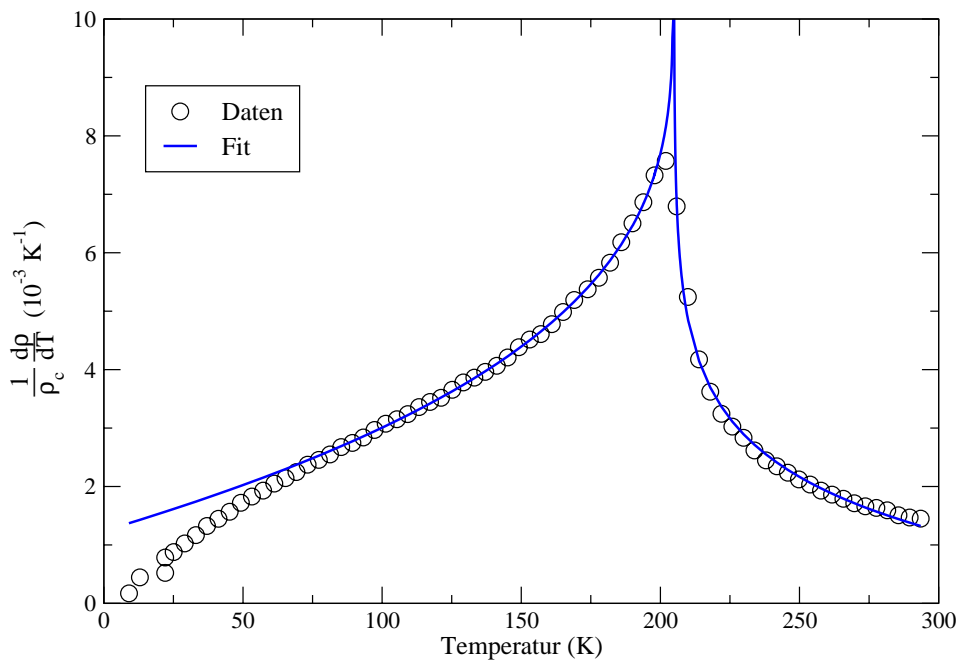


Abbildung 7.9: Skalierte Ableitung des Widerstandes von $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_3$ nach der Temperatur. Notation wie in Abbildung 7.8.

Temperatur	Fitparameter	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$
$T > T_c$	λ	-0.0055	-0.009
	A (10^{-3} K^{-1})	0.92	1.26
	B (10^{-3} K^{-1})	332	270
	T_c (K)	221	204.9
$T < T'_c$	λ'	-0.094	-0.32
	A' (10^{-3} K^{-1})	2.1	3.0
	B' (10^{-3} K^{-1})	46.5	19
	T'_c (K)	224.2	204.4

Tabelle 7.4: Fitparameter für Gleichung 7.6 zur Anpassung an die Datenpunkte in den Abbildungen 7.8 und 7.9.

reichenden Messpunktdichte im Peakbereich liegen kann. Dies führt dazu, dass die Fitparameter T_c und T'_c in $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ um 3 K auseinander liegen, bei $x=0.25$ um 0.5 K. Die Fits in den Abbildung 7.8 und 7.9 beschreiben das Verhalten des Widerstandes gut in einem Bereich $|(T - T_c)/T_c| = |\epsilon| < 0.4$. Dies ist ein im Vergleich zu Nickel ($|\epsilon| < 0.01$ [151]) breiter Temperaturbereich, was auf die stärkeren Spinfluktuationen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ zurückzuführen ist, die auch den größeren Magnetwiderstand verursachen. Andere Systeme wie CrO_2 ($|\epsilon| < 0.2$ [145, 152, 153]) und $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($|\epsilon| < 0.2$ [154]) können in einem ähnlich breiten Temperaturbereich durch Gleichung 7.6 beschrieben werden.

Die Exponenten λ und λ' sollen im Allgemeinen dem kritischen Exponenten α der spezifischen Wärme nahe T_c entsprechen. Um dies zu demonstrieren sind in Abbildung 7.10 die spezifische Wärme (links) und der Widerstand mit seiner Ableitung (rechts) von Nickel gezeigt. Die Punkte entsprechen in beiden Fällen den Messdaten, die durchgezogenen Linien den Fits. Der Fit für die Ableitung des Widerstandes entspricht der Gleichung 7.6, während für die spezifische Wärme

$$C(\epsilon) = \frac{A}{\alpha} \cdot \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} + K; \quad T < T_c \quad (7.7)$$

benutzt wurde [155]. Für $T > T_c$ sind die Fitparameter entsprechend A' , α' , K' . Für Nickel ergeben sich die Fitparameter $\alpha = \alpha' = -0.10 \pm 0.03$, $\lambda = 0.1$ und $\lambda' = -0.3$ [151, 155]. Der Vergleich mit der spezifischen Wärme der Kobaltate kann, wie bereits erwähnt, im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Messungen der spezifischen Wärme von Paraskevopoulos et al. [156] an $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$ Polykristallen zeigen zumindest die Existenz einer Anomalie in der spezifischen Wärme beim ferromagnetischen Übergang.

Die Ursache der Korrelation zwischen der Ableitung des Widerstandes und der

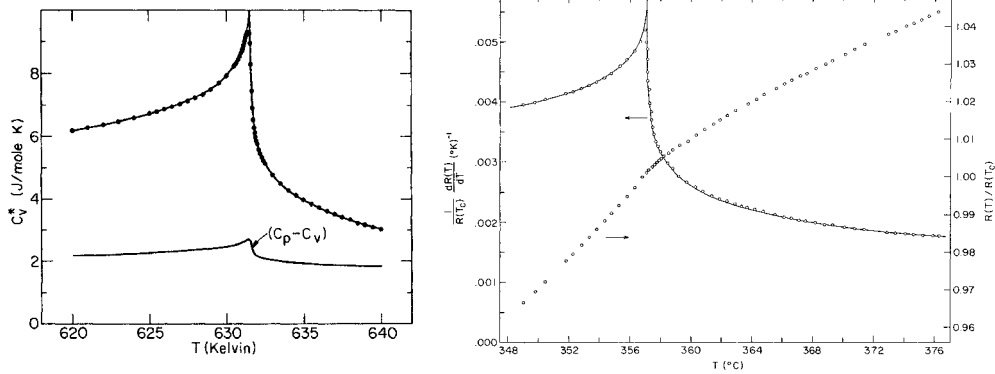


Abbildung 7.10: Links: Spezifische Wärme von Nickel (Ni) in Abhängigkeit von der Temperatur [155]. Rechts: Widerstand von Ni (rechte Skala) und die Ableitung des Widerstandes von Ni nach der Temperatur (linke Skala) [151]. Die linke Temperaturskala ist in Grad Kelvin, die rechte in Grad Celsius gegeben.

spezifischen Wärme bei metallischen Ferromagneten wurde von Fisher und Langer theoretisch behandelt [157]. In ihrem Modell werden die Bandelektroden an statischen Spin-Fluktuationen gestreut. Sie konnten zeigen, dass die kurzreichweitigen Spin-Spin-Korrelationen oberhalb von T_c die wesentlichen Beiträge sowohl zur magnetischen Energie U_{mag} als auch zum Widerstand $\rho(T)$ sind. Daher sollten große und ähnlich aussehende Singularitäten bei T_c in $C_{mag} \sim dU_{mag}/dT$ und in $d\rho/dT$ auftreten.

7.2 Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$

Abbildung 7.11 zeigt den Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder. Die Nullfeldkurve lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Unterhalb von $T_c = 158 \text{ K}$ [107] existiert ein Bereich metallischer Leitfähigkeit. Außerhalb dieses Bereichs hat der Widerstand halbleitenden Charakter. Die Übergangstemperaturen, die den metallischen Bereich eingrenzen, korrespondieren zu dem lokalen Minimum des Widerstandes bei $T_{min} = 69 \text{ K}$ und dem lokalen Maximum bei $T_{max} = 141 \text{ K}$. Der Bereich metallischer Leitfähigkeit könnte ein T^2 -Verhalten zeigen, aufgrund des schmalen Temperaturbereichs ist dieses Verhalten aber nicht eingezeichnet. Wird der Widerstand in einem äußeren Magnetfeld gemessen, so verschieben sich mit zunehmendem Magnetfeld die Positionen des lokalen Minimums und des lokalen Maximums zu höheren Temperaturen und die Übergänge verbreitern. Weiterhin sinkt der Widerstand mit dem Magnetfeld über den gesamten Temperaturbereich ab. Dies ist im Inset von Abbildung 7.11 anhand des temperaturabhängigen Magnetwiderstandes bei 15 Tesla zu erkennen. Jeweils kurz unterhalb von T_{min} und

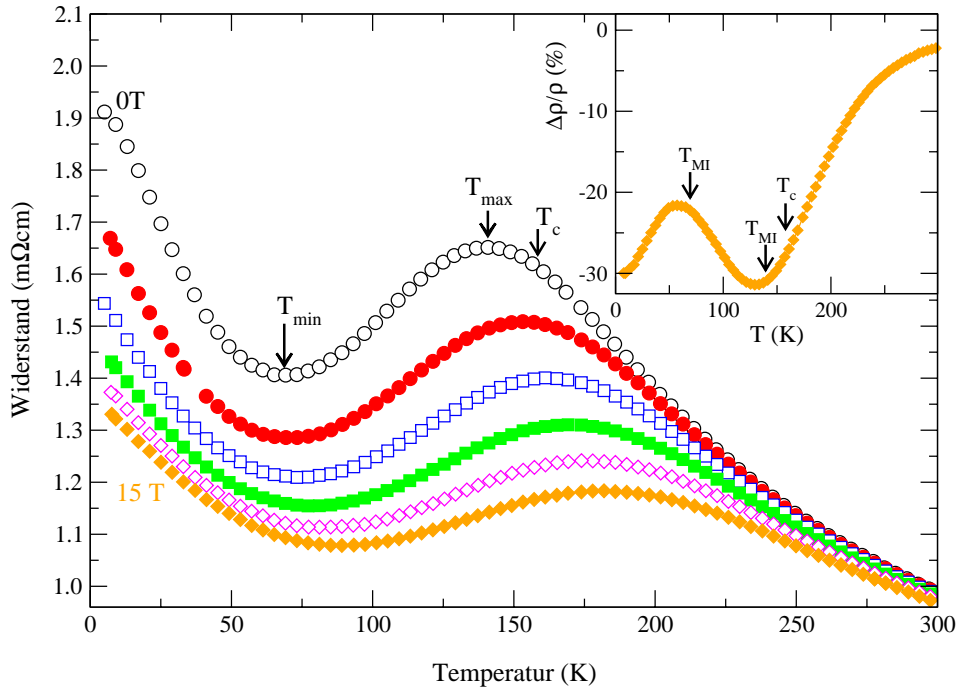


Abbildung 7.11: Temperaturabhängiger Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ für verschiedene Magnetfelder (0-15 Tesla in 3 Tesla-Schritten). Der Inset zeigt den temperaturabhängigen Magnetwiderstand $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ für 15 Tesla.

T_{max} liegen lokale Extrema des Magnetwiderstandes. Die maximale Abnahme des Widerstandes im Magnetfeld beträgt über 30 %. Diese Abnahme ist wesentlich größer als die der höherdotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25, 0.30$).

Das Verhalten des Widerstandes wird von Caciuffo et al. [158] folgendermaßen interpretiert. Bei einer Dotierung mit $x=0.18$ befindet sich das System in einer Cluster-Glas-Phase. Dabei bilden sich ferromagnetisch metallische Cluster, die in einer paramagnetisch isolierenden Matrix eingebettet sind. Der Ferromagnetismus innerhalb der Cluster wird über den Doppelaustausch aufgrund der itineranten e_g -Elektronen der Co^{3+} -Ionen im Intermediate-Spin Zustand induziert. Beginnend bei $T=0$ scheinen die ferromagnetischen Cluster mit der Temperatur zu wachsen, was die Leitfähigkeit verbessern und sich in einem abnehmenden Widerstand bemerkbar machen würde. Gleichzeitig steigt innerhalb der ferromagnetisch metallischen Cluster der Widerstand aufgrund von Elektron-Magnon-Streuung mit T^2 an. Dies führt zu dem Minimum im Widerstand bei T_{min} . Der Einfluss des T^2 -Beitrags zum Widerstand verliert mit Annäherung an T_c sein Gewicht und gibt oberhalb von T_c nur noch einen konstanten Beitrag zum Widerstand, so dass oberhalb von T_{max} das Wachstum der ferromagnetischen Cluster die Oberhand gewinnt und der Widerstand abnimmt. Dabei ist eine

leichte Linkskrümmung des Widerstandes festzustellen, die sich zu hohen Temperaturen bis zur Perkolationsgrenze fortsetzen sollte. Problematisch an dieser Interpretation ist, dass sich das Wachstum der ferromagnetischen Cluster mit zunehmender Temperatur auf die Magnetisierung auswirken müsste. In der Magnetisierung aus Abbildung 5.6 auf Seite 59 ist aber nur ein breiter ferromagnetischer Übergang zu sehen. Dies bedeutet, dass kein Clusterwachstum existieren kann, stattdessen die Leitfähigkeit zwischen den Clustern verbessert wird. Zu dieser Interpretation passt auch die im Vergleich zu den höheren Dotierungen stärkere Unterdrückung des Widerstandes im Magnetfeld. Durch das äußere Magnetfeld werden die Momente der einzelnen Cluster ausgerichtet, was ein Hüpfen von spinpolarisierten Ladungsträgern zwischen den Clustern erleichtert.

7.3 Magnetwiderstand

In der Abbildung 7.12 ist der Magnetwiderstand

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(B, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)} \quad (7.8)$$

von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld gezeigt. Bei der höchsten Temperatur (280 K, rechtes Bild) zeigt die Kurve eine zuerst quadratisch mit dem Magnetfeld laufende Abnahme und geht ab ca. 6 Tesla in eine lineare Abnahme über. Mit abnehmender Temperatur wird der Anfangsbereich der quadratischen Abhängigkeit immer kleiner und unterhalb von 240 K ändert sich die Krümmung der Kurve von rechts- nach linkskrümmend. Einige Kelvin oberhalb von $T_c = 224$ K ist die Abnahme des Magnetwiderstandes am stärksten, sie beträgt bei 15 Tesla ca. 14 %. In diesem Bereich ist auch die Linkskrümmung besonders ausgeprägt. Bei sehr kleinen Feldern ist der Abfall des Magnetwiderstandes besonders stark. Die Linkskrümmung entsteht durch zunehmende Ausrichtung der Spins und damit abnehmende Spin-Unordnungsstreuung. Je mehr Spins durch das Magnetfeld geordnet sind, desto weniger Spins können zusätzlich ausgerichtet werden und die Abnahme des Magnetwiderstandes wird geringer, bis sie bei noch höheren Feldern irgendwann in eine Sättigung hineinlaufen müsste. Zu tieferen Temperaturen behält der Magnetwiderstand seine Linkskrümmung bei und nimmt im Absolutwert aufgrund geringerer thermischer Unordnung der Spins wieder ab. Eine Besonderheit der $x=0.30$ Probe ist der kleine positive Anstieg bei kleinen Feldern unterhalb von T_c , der im Inset der linken Hälfte von Abbildung 7.12 zu sehen ist. Ein ähnliches Verhalten ist in metallischen Ferromagneten zu erwarten. Dabei soll der Schnittpunkt der Magnetwiderstandskurve mit der Magnetfeldachse proportional zum Quadrat der spontanen Magnetisierung unterhalb T_c sein [141]. Dies bedeutet, dass mit abnehmender Temperatur der Buckel

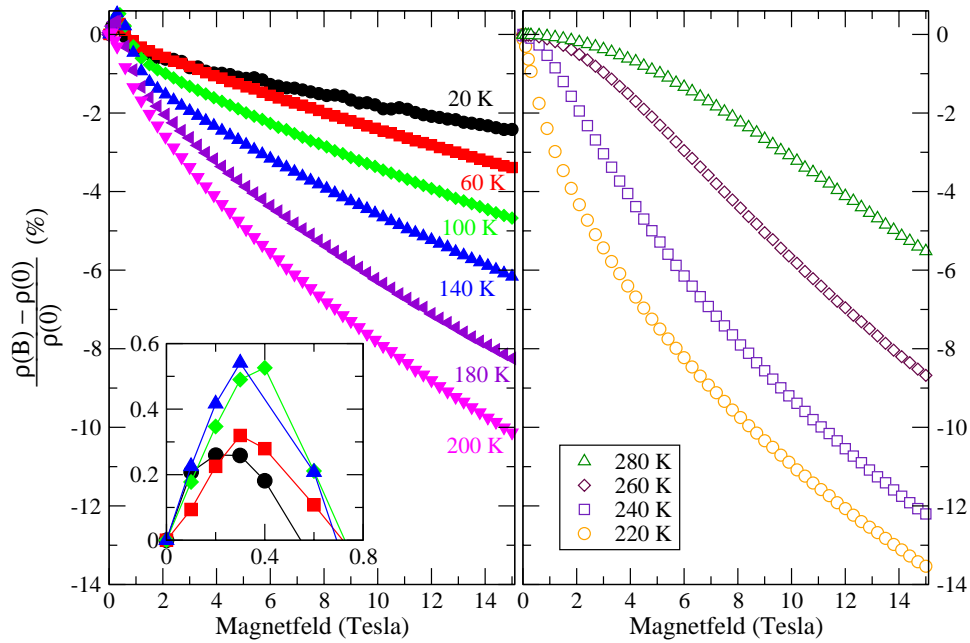


Abbildung 7.12: Magnetwiderstand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ bis 15 Tesla für verschiedene Temperaturen. Rechts: $T \geq T_c$, links: $T \leq T_c$. Der Inset zeigt den kleinen positiven Buckel im Magnetwiderstand bei kleinen Feldern unterhalb von T_c .

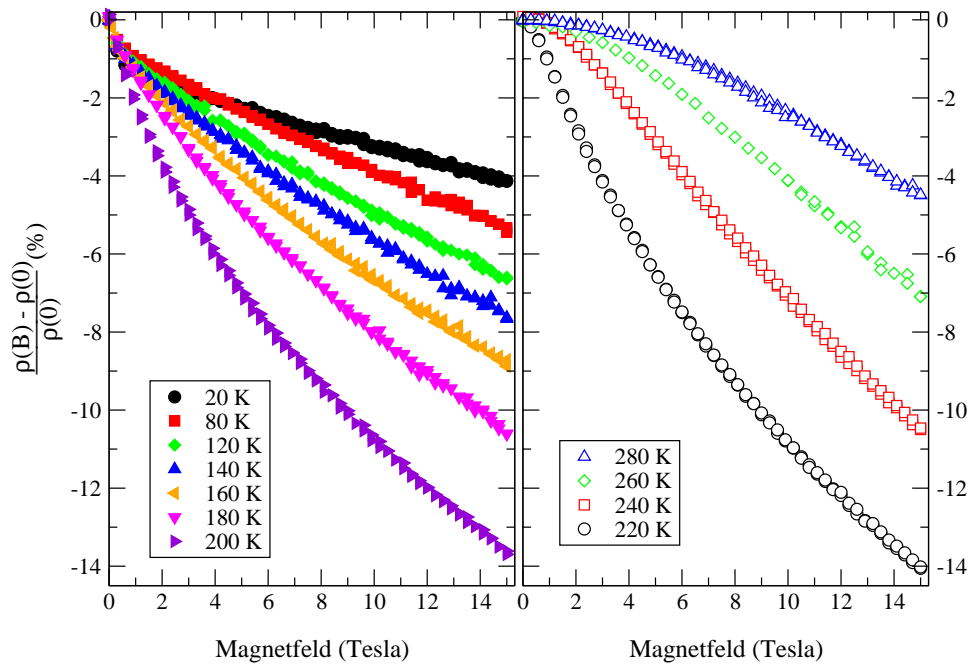


Abbildung 7.13: Magnetwiderstand bis 15 Tesla von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ für verschiedene Temperaturen. Rechts: $T > T_c$, links: $T < T_c$.

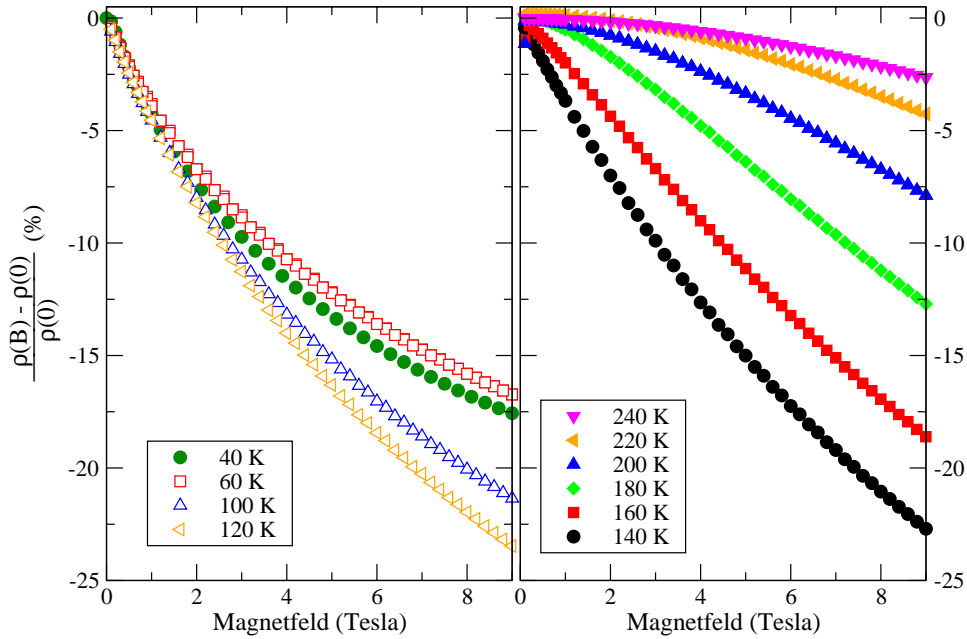


Abbildung 7.14: Magnetwiderstand bis 9 Tesla von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ für verschiedene Temperaturen. Rechts: $T > T_c$, links: $T < T_c$.

größer und breiter werden sollte und der Schnittpunkt mit der Magnetfeldachse zu höheren Feldern verschoben wird. In unserer Messung wird der Buckel aber mit abnehmender Temperatur wieder kleiner, nachdem er bei ca. 140 K ein Maximum durchlaufen hat. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich und unverstanden, auch deshalb, weil der positive Buckel bei den anderen Dotierungen nicht vorhanden ist.

Der Magnetwiderstand von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abbildung 7.13 lässt sich im wesentlichen wie der Magnetwiderstand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ beschreiben. Unterschiede liegen in der Temperatur des Maximums, welches entsprechend der Übergangstemperaturverschiebung bei ca. 200 K liegt. Am größten ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes in $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ in Abbildung 7.14. Hier spielt zusätzlich zur abnehmenden Spin-Unordnungsstreuung die Ausrichtung der ferromagnetischen Cluster eine Rolle. Unterhalb von 120 K nimmt der Magnetwiderstand im Absolutwert ab bis 60 K. Analog zum temperaturabhängigen Magnetwiderstand aus dem Inset von Abbildung 7.11 ist der feldabhängige Magnetwiderstand bei 40 K (gefüllte Kreise) wieder stärker als bei 60 K.

Das hier gemessene Magnetwiderstandsverhalten wird auch in $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ gefunden [144]. Die Krümmung des Magnetwiderstandes ober- und unterhalb von T_c folgt qualitativ dem beschriebenen Verhalten, die maximale Abnahme des Magnetwiderstandes beträgt ca. 13 %. In dieser Substanz wird zusätzlich eine Proportionalität zwi-

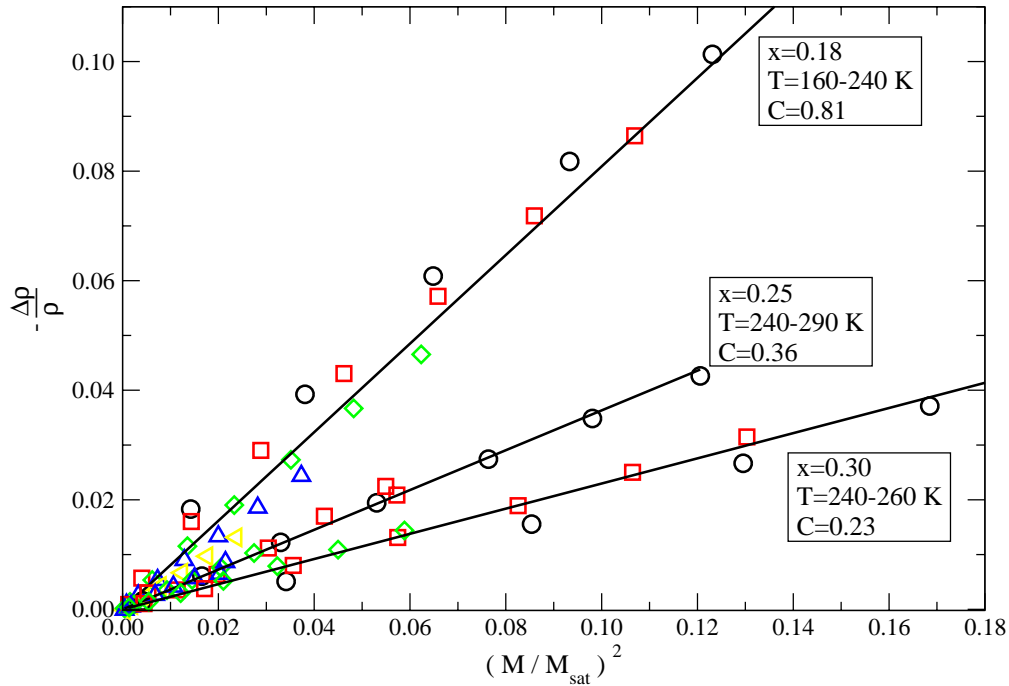


Abbildung 7.15: Magnetwiderstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.18, 0.25, 0.30$) als Funktion der quadratischen Magnetisierung, normiert auf die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} , für verschiedene Temperaturen. Die Linien entsprechen einem linearen Fit für Messpunkte im Bereich $T > T_c^*$.

schen dem Magnetwiderstand und dem Quadrat der Magnetisierung oberhalb von T_c gefunden. Diese Relation wollen wir im Folgenden untersuchen.

7.4 Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Magnetisierung

In Abbildung 7.15 ist der Magnetwiderstand $\Delta\rho/\rho$ der drei Strontium-dotierten Einkristalle in Abhängigkeit von der quadratischen Magnetisierung gezeigt. Diese sind normiert auf die jeweilige Sättigungsmagnetisierung der Substanzen aus Tabelle 7.5. Im Temperaturbereich $T > T_c$ ist ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen unabhängig von der Temperatur zu erkennen. Diese Abhängigkeit des Magnetwiderstandes von der Magnetisierung wurde von Kubo und Ohata [77] im Rahmen des Doppelaustauschmodells für die Manganate theoretisch untersucht. Mit den Annahmen $J_H \gg t$, $M \ll M_{sat}$, $T > T_c$ und einem Gesamtspin $S = 2$ ergibt sich

Parameter	x=0.18	x=0.25	x=0.30
C	0.81	0.36	0.23
$M_{sat} \left(\frac{\mu_B}{C_0}\right)$	1.5	1.66	1.8
$C' \left(\frac{\mu_B}{C_0}\right)^{-2}$		0.19	0.099

Tabelle 7.5: Fitparameter für die Gleichungen 7.9 und 7.10 zur Bestimmung der Steigungen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in Abbildung 7.15.

der Zusammenhang [159]

$$-\frac{\Delta\rho}{\rho} = C \cdot \left(\frac{M}{M_{sat}}\right)^2. \quad (7.9)$$

Die Proportionalitätskonstante C ist in Tabelle 7.5 für die drei Dotierungen aus Abbildung 7.15 gezeigt. Sie ist ein Maß für die effektive Kopplung zwischen itineranten Elektronen und den lokalisierten Spins [159]. Für die niedrigste Dotierung ist C am größten und nimmt mit der Dotierung ab. Diese Abnahme von C würde bedeuten, dass die Kopplung zwischen den eindotierten Ladungsträgern und den lokalisierten Spins reduziert und das System damit metallischer wird. Yamaguchi et al. [160] untersuchen den Magnetwiderstand und die Magnetisierung von polykristallinem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.2, 0.3$). Sie modifizieren Gleichung 7.9, indem sie nicht auf die Sättigungsmagnetisierung normieren und zusätzlich den Restwiderstand ρ_0 im Nenner der linken Seite abziehen:

$$-\frac{\Delta\rho}{\rho - \rho_0} = C' \cdot M^2. \quad (7.10)$$

Dadurch wird ein $C' \neq C$ bestimmt, welches aufgrund der darin enthaltenen Sättigungsmagnetisierung die Einheit $(\mu_B/C_0)^{-2}$ hat. Für die Dotierung $x=0.3$ finden sie $C' = 0.0975 (\mu_B/C_0)^{-2}$. Eine analoge Auswertung unserer Daten mit Gleichung 7.10, die ebenfalls den Restwiderstand ρ_0 aus Tabelle 7.1 berücksichtigt, ergibt etwas kleinere Werte für C' im Vergleich zu C . Die C' -Werte sind ebenfalls in Tabelle 7.5 aufgetragen. Für die $x=0.18$ Dotierung ist es aufgrund des zu tiefen Temperaturen hin ansteigenden Widerstandes nicht möglich, einen eindeutigen Restwiderstand und damit C' zu bestimmen. Der direkt vergleichbare Wert für die $x=0.30$ Dotierung $C' = 0.099 (\mu_B/C_0)^{-2}$ stimmt sehr gut mit dem Ergebnis von Yamaguchi et al. überein.

Eine allgemeinere Herleitung von Gleichung 7.9 wurde von Majumdar und Littlewood [161–163] auf der Basis der Berechnungen von Fisher und Langer [157] durchgeführt. In der mean-field Theorie und Ornstein-Zernicke Näherung wird der Magnetwiderstand

7.4. Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Magnetisierung

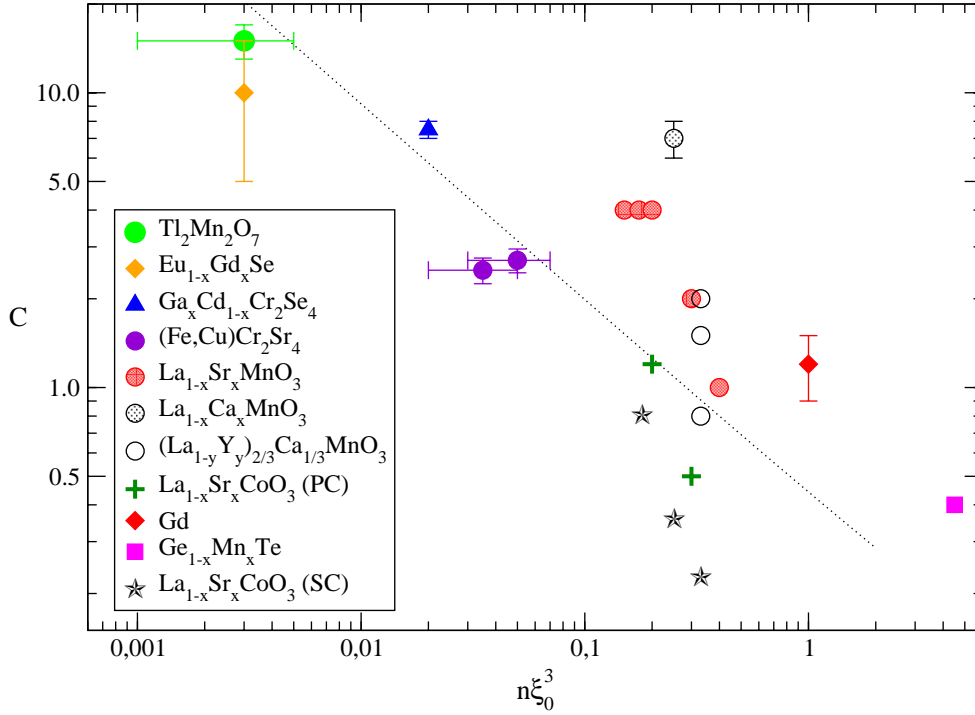


Abbildung 7.16: Proportionalitätskonstante C als Funktion der Anzahl der Ladungsträger pro magnetischer Einheitszelle $x = n\xi_0^3$. Die gestrichelte Linie zeigt den $n^{-2/3}$ Trend (nach [144, 161]).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = C \left(\frac{M}{M_{sat}} \right)^2 \approx \frac{1}{(2 \cdot k_F \cdot \xi_0)^2} \cdot \left(\frac{M}{M_{sat}} \right)^2 \quad (7.11)$$

durch $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} und die Korrelationslänge ξ_0 bestimmt. Letztere ist dabei durch den Abstand der magnetischen Ionen gegeben. In Abbildung sind die experimentell ermittelten C -Werte für verschiedene Substanzen gegen $n \cdot \xi_0^3$ in doppeltlogarithmischer Auftragung gezeigt. Bis auf zwei Ausnahmen stammen alle Messpunkte aus der Tabelle von Majumdar und Littlewood [161]. Die an den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Einkristallen ermittelten C -Werte aus Tabelle 7.5 sind als Sterne eingetragen, sie liegen unterhalb der Werte von Yamaguchi et al. für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.20, 0.30$), die den C' -Werten entsprechen. Über mehrere Größenordnungen von $n \cdot \xi_0^3$ wird von Majumdar und Littlewood die Skalierung

$$C \approx n^{-2/3} \quad (7.12)$$

zwischen C und der Ladungsträgerdichte n gefunden (gestrichelte Linie in Abbildung 7.16). Die verschiedenen Materialien, von den klassischen ferromagnetischen Metallen bis zu dotierten Halbleitern, folgen in etwa dieser Abhängigkeit.

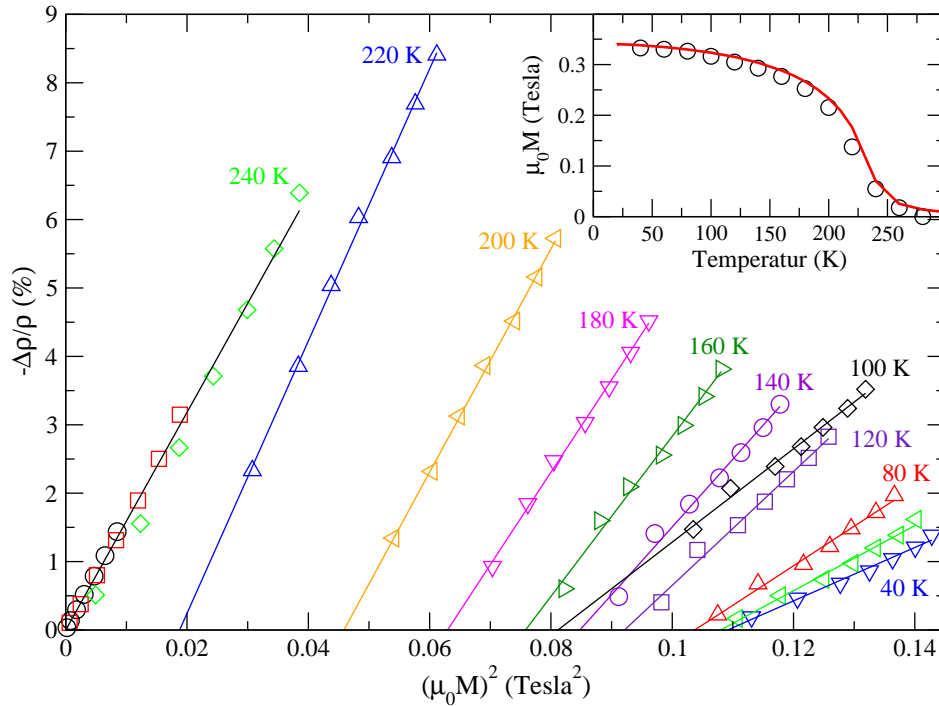


Abbildung 7.17: Abhängigkeit des negativen Magnetwiderstandes von der Magnetisierung in $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$. Inset: Magnetisierung als Funktion der Temperatur. Die Linie entspricht der gemessenen Magnetisierung bei 0.9 Tesla, die offenen Kreise den $\sqrt{-C_T/D_T}$ -Werten.

Die verschiedenen Manganate in Abbildung 7.16 erfüllen diese Beziehung augenscheinlich nicht, da bei ihnen die Ladungsträgerdichte nicht allein den Magnetwiderstand bestimmt. Vielmehr spielen dynamische Gitterverzerrungen eine Rolle. Werden diese durch höhere Dotierung geschwächt, nähert sich auch der C -Wert wieder der von Majumdar et al. berechneten Abhängigkeit [164, 165].

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Magnetwiderstand $\Delta\rho/\rho$ und der quadratischen Magnetisierung besteht bei den untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Einkristallen auch unterhalb von T_c . Die Steigung C ist in diesem Bereich allerdings keine universelle Konstante mehr, sondern abhängig von der Temperatur. In den Abbildungen 7.17, 7.18 und 7.19 ist dieser Zusammenhang für den gesamten Temperaturbereich aufgetragen. Da sich die Abbildungen ähneln, soll das Verhalten anhand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ in Abbildung 7.17 erklärt werden. Aufgetragen ist dort der negative Magnetwiderstand als Funktion von M^2 , aufgenommen für Magnetfelder von 0.9 bis 6.3 Tesla. Einzelne Datensätze (offene Symbole) entsprechen verschiedenen Temperaturen, dabei fällt die Temperatur von links nach rechts ab. Ganz links befinden sich die Daten, die schon in Abbildung 7.15 gezeigt wurden. Unterhalb von T_c zeigt der Magnetwiderstand wei-

7.4. Magnetwiderstand in Abhängigkeit von der Magnetisierung

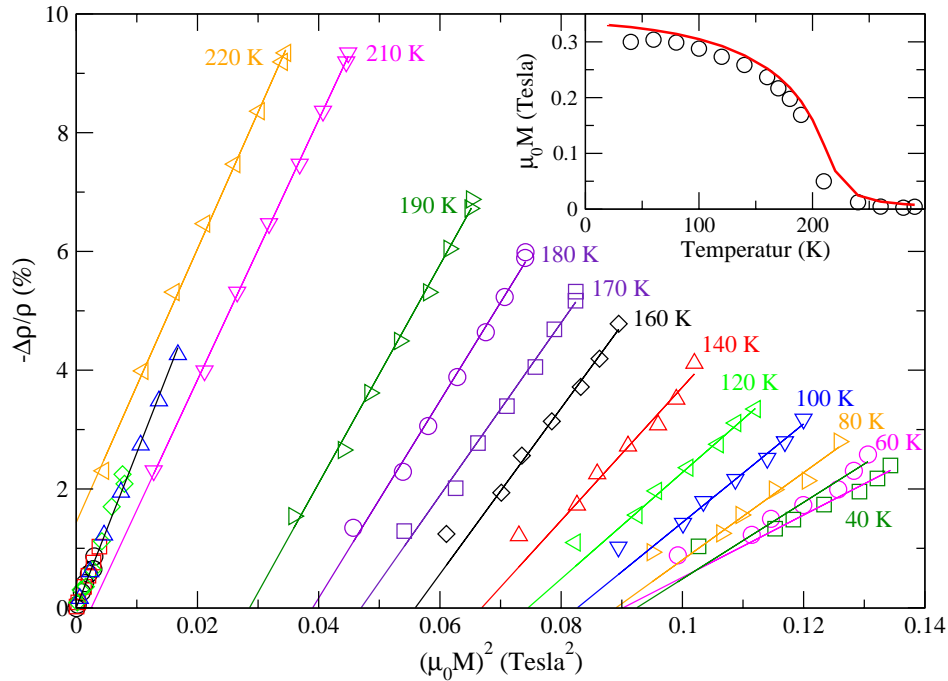


Abbildung 7.18: Abhängigkeit des negativen Magnetwiderstandes von der Magnetisierung in $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$.

terhin lineares Verhalten als Funktion von M^2 , angedeutet durch die eingezeichnete Gerade. Diese ist ein Fit nach

$$-\frac{\Delta\rho}{\rho} = C_T \cdot (\mu_0 M)^2 + D_T. \quad (7.13)$$

Unterhalb von T_c ist der Fitparameter D_T nicht mehr Null, sondern endlich. Das Verhältnis $\sqrt{-C_T/D_T} = \mu_0 M_s^{CD}$ sollte der spontanen Magnetisierung entsprechen. Wie in Abbildung 7.17 zu erkennen ist, wird die Steigung C_T mit abnehmender Temperatur immer kleiner, während $\mu_0 M_s^{CD}$ zunimmt und für tiefe Temperaturen Sättigungsverhalten zeigt (für verschiedene Temperaturen treffen sich die Fitlinien bei ca. 0.108 Tesla^2). Die Temperaturabhängigkeit von $\mu_0 M_s^{CD}$ ist im Inset der Abbildung 7.17 gezeigt. Die offenen Punkte wurden über das $\sqrt{-C_T/D_T}$ Verhältnis bestimmt. Die im Inset eingezeichnete Linie entspricht der gemessenen Magnetisierung für ein äußeres Magnetfeld von 0.9 Tesla. Das aus dem $\sqrt{-C_T/D_T}$ Verhältnis bestimmte $\mu_0 M_s^{CD}$ liegt also über der in einem Feld von 50 mT bestimmten spontanen Magnetisierung $\mu_0 M_s$. Dieser Unterschied lässt sich besser durch die Ergebnisse an $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abbildung 7.18 erklären. Dort ist zu erkennen, dass bei niedrigeren Temperaturen, z.B. 160 K und 140 K, der erste Magnetwiderstand bei einem Magnetfeld von 0.9 Tesla deutlich von der Fitlinie für die Magnetwiderstände höhe-

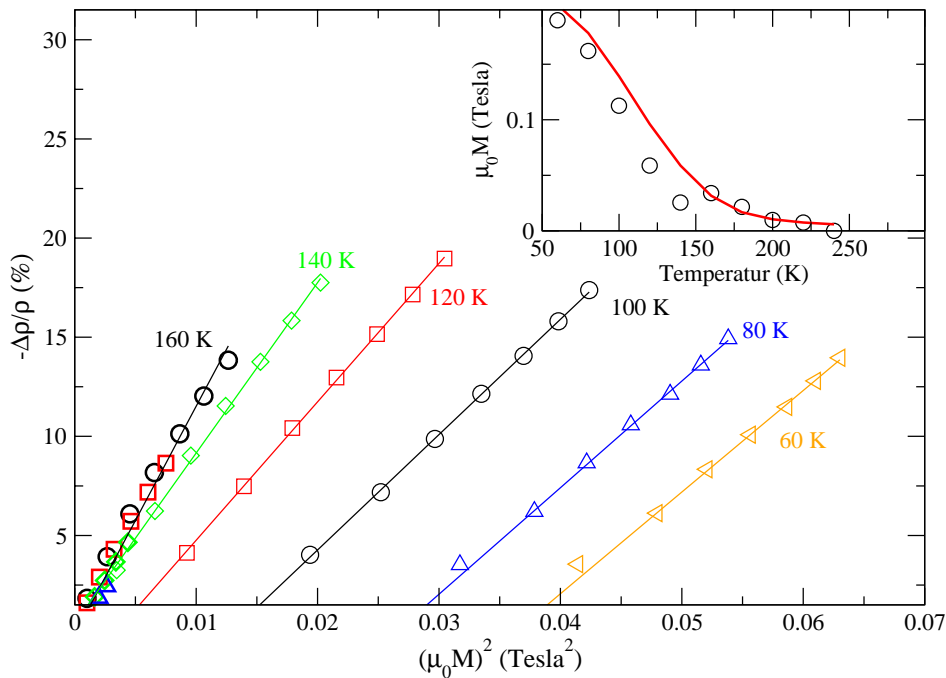


Abbildung 7.19: Abhängigkeit des negativen Magnetwiderstandes von der Magnetisierung in $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$.

rer Felder abweicht. Anscheinend ist für kleinere Felder die lineare Relation zwischen $\Delta\rho/\rho$ und M^2 nicht mehr gut erfüllt, stattdessen biegt der Magnetwiderstand zu kleineren M^2 -Werten ab und würde die x-Achse bei einem kleineren Magnetisierungswert schneiden, der der spontanen Magnetisierung entsprechen sollte. Dass hier der $\mu_0 M_s^{CD}$ -Wert augenscheinlich gut mit den Magnetisierungsdaten bei 0.9 Tesla zusammenfällt, kann demnach an der ungenügenden Punktdichte bei niedrigen Magnetfeldern liegen.

7.5 Einfluss der Spinzustände auf den Transport

Im Folgenden soll für die dotierten Kobaltate anhand der bisher vorgestellten Ergebnisse eine Vorstellung vom vorherrschenden Transportmechanismus entwickelt werden. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit in den Kobaltaten der in den Manganaten vorherrschende Doppelaustausch den Transport dominiert oder ob das System näher bei den klassischen ferromagnetischen Metallen Eisen, Kobalt oder Nickel liegt. Der Einfluss der Dotierung und der möglichen Spinzustände wird dabei berücksichtigt.

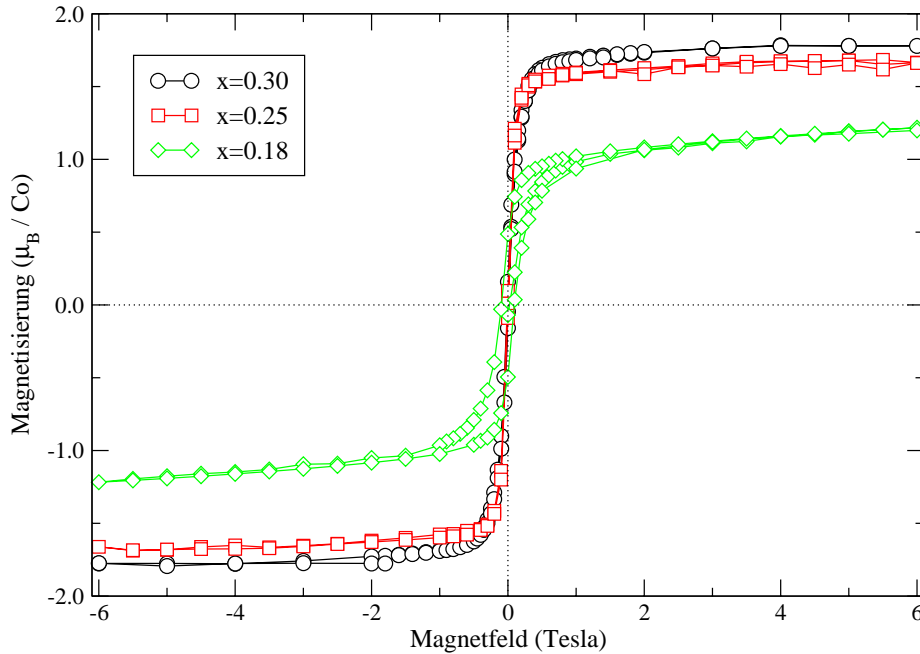


Abbildung 7.20: Feldabhängige Magnetisierung von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in Einheiten von $\frac{\mu_B}{\text{Co}}$ bei 4 K [107, 166].

7.5.1 Doppelaustausch-Ferromagnet

Betrachten wir zunächst nur die Kobalt-Ionen und vernachlässigen den Einfluss der umliegenden Sauerstoffe. Im reinen LaCoO_3 existiert ein temperaturgetriebener Spinübergang, der durch Dotierung unterdrückt wird. Mit Dotierung entstehen neben den Co^{3+} - zusätzlich Co^{4+} -Ionen, die beide in unterschiedlichen Spinkonfigurationen vorliegen können. Da die thermische Ausdehnung zeigt, dass diese Spinkonfigurationen sich nicht mehr mit der Temperatur ändern, lässt sich aus ihnen die Sättigungsmagnetisierung berechnen und mit der experimentell bestimmten Sättigungsmagnetisierung vergleichen. Jedes Co^{3+} hat drei verschiedene Spinzustandsmöglichkeiten (siehe Abbildung 5.2). Jeder dieser einzelnen Zustände kann im Prinzip mit jedem der Co^{4+} -Zustände (Abbildung 5.5) kombiniert auftreten. Gemäß dem Dotierungsanteil x trägt im einfachen ionischen Modell jedes Ion unabhängig voneinander zur theoretischen Sättigungsmagnetisierung bei:

$$M_{\text{sat}}^{\text{th}} = \mu_B \cdot g \cdot [(1-x) \cdot S^{3+} + x \cdot S^{4+}]. \quad (7.14)$$

Dabei bezeichnet $S^{3+/4+}$ den Spin der jeweiligen Kobalt-Ionen im LS-, IS- oder HS-Zustand. In Übereinstimmung mit [156] gehen wir von einem Lande'schen g -Faktor $g=2$ aus, d.h. der Bahndrehimpuls ist gequencht. Die Ergebnisse dieser Rechnungen

x=0.30, $M_{sat}^{exp} \approx 1.8 \frac{\mu_B}{Co}$				
Zustand, Spin		Co ³⁺		
		LS, 0	IS, 1	HS, 2
Co ⁴⁺	LS, 1/2	0.30	1.7	3.1
	IS, 3/2	0.90	2.3	3.7
	HS, 5/2	1.5	2.9	4.30

x=0.25, $M_{sat}^{exp} \approx 1.66 \frac{\mu_B}{Co}$				
Zustand, Spin		Co ³⁺		
		LS, 0	IS, 1	HS, 2
Co ⁴⁺	LS, 1/2	0.25	1.75	3.25
	IS, 3/2	0.75	2.25	2.75
	HS, 5/2	1.25	2.75	4.25

x=0.18, $M_{sat}^{exp} \approx 1.5 - 1.6 \frac{\mu_B}{Co}$				
Zustand, Spin		Co ³⁺		
		LS, 0	IS, 1	HS, 2
Co ⁴⁺	LS, 1/2	0.18	1.82	3.46
	IS, 3/2	0.54	2.18	3.82
	HS, 5/2	0.90	2.54	4.18

Tabelle 7.6: Mögliche Spinzustände in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. M_{sat}^{exp} ist die experimentell bestimmte Sättigungsmagnetisierung aus Abbildung 7.20. Für jede Kombination $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ mit möglichem Spinzustand (LS, IS und HS mit entsprechendem Spinwert S^{3+}/S^{4+}) wird die theoretische Sättigungsmagnetisierung nach Gleichung 7.14 berechnet.

ergeben eine 3×3 M_{sat}^{th} -Matrix aller möglichen Spinzustandskombinationen, die in der Tabelle 7.6 für die drei untersuchten Dotierungen zusammengestellt sind.

Die experimentell bestimmten Sättigungsmagnetisierungen sind in Abbildung 7.20 in Einheiten von μ_B/Co zu sehen. Mit zunehmender Dotierung steigt die Sättigungsmagnetisierung an und das Sättigungsverhalten wird eindeutiger. Bei $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ hat die Magnetisierungskurve auch bei 6 Tesla noch eine deutliche Steigung, die mit zunehmender Dotierung abnimmt. Der Wert von $M_{sat}^{exp} \approx 1.2 \mu_B/\text{Co}$ aus Abbildung 7.20 bei 4 K und 6 Tesla für $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ ist deutlich kleiner als der Wert aus den Magnetisierungskurven mit dem VSM (Abbildung 8.13 auf Seite 119). Dort hat die Magnetisierung schon bei 60 K einen Wert von $1.4 \mu_B/\text{Co}$. Durch Extrapolation nach $T=0$ kann die experimentelle Sättigungsmagnetisierung auf etwa $1.5-1.6 \mu_B/\text{Co}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert wird für $x=0.18$ in Tabelle 7.6 für den Vergleich mit den theoretischen Spinzuständen angenommen.

Durch Vergleich der theoretischen mit der experimentellen Sättigungsmagnetisierung ergibt sich, dass bei den hier untersuchten Dotierungen eine Magnetisierung

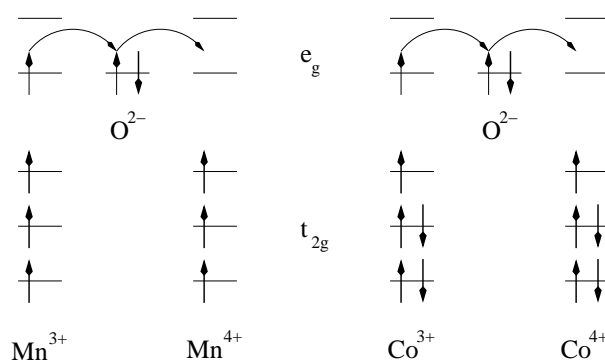


Abbildung 7.21: Doppelaustausch zwischen Mn³⁺/Mn⁴⁺ (links) und Co³⁺ IS / Co⁴⁺ LS (rechts).

aufgrund von Co³⁺ IS - Co⁴⁺ LS Zuständen der experimentellen Sättigungsmagnetisierung am nächsten kommt. Das Auftreten des Intermediate-Spin beim Co³⁺-Ion ist vorstellbar, denn ein temperaturgetriebener Übergang zum IS beim undotierten LaCoO₃ ist bereits bekannt. Außerdem wurde gezeigt, dass für kleine Dotierungen die Co⁴⁺-Ionen in ihrer Umgebung einen LS/IS- oder LS/HS-Übergang der Co³⁺ induzieren [118]. Ungewöhnlicher ist der Low-Spin-Zustand des Co⁴⁺-Ions. Da es in der d⁵-Konfiguration vorliegt, wäre hier eigentlich eher ein High-Spin-Zustand zu erwarten. Warum Co⁴⁺ dennoch im Low-Spin vorliegen könnte, soll Abbildung 7.21 illustrieren. Analog zum Doppelaustausch in den Manganaten befindet sich bei benachbarten Co³⁺ IS - Co⁴⁺ LS nur ein Elektron im e_g-Orbital, während die Elektronen im t_{2g}-Orbital einen Rumpfs핀 S=½ bilden. Bei paralleler Ausrichtung der Rumpfspins wird der Hüpfprozess eines Elektrons vom Sauerstoff auf das Co⁴⁺ und gleichzeitiges Hüpfen vom Co³⁺ e_g-Elektron auf den Sauerstoff energetisch begünstigt. Durch diesen Gewinn an kinetischer Energie könnte der Co⁴⁺ Low-Spin-Zustand stabilisiert werden.

Wie man an dem einfachen Bild in Abbildung 7.21 sehen kann, wird bei den Kobaltaten aufgrund der zwei zusätzlichen Elektronen im t_{2g} und dem resultierenden Rumpfs핀 S=½ die Hund'sche Kopplungsenergie kleiner sein als bei den Manganaten. Um diese Energien für beide Systeme abzuschätzen, benutzen wir die Energiezustandsdiagramme von Sugano et al. [117]. In der Abbildung 7.22 ist das Zustandsdiagramm für Mn³⁺ links, für Co³⁺ rechts dargestellt (Siehe auch Abbildung 5.3 auf Seite 56). Sie zeigen die Energie von jedem möglichen Spinzustand in Abhängigkeit von der Kristallfeldenergie. Beide Skalen sind auf den Racah Parameter B normiert. Auf der linken y-Skala sind in spektroskopischer Notation die jeweiligen atomaren Zustandsterme des freien Ions mit Spin-Bahn-Kopplung unter Beachtung der Hund'schen Regeln angegeben. Auf der x-Skala nimmt nach rechts hin die Kristallfeldenergie zu. Co³⁺ wechselt bei Dq/B=2 seinen Grundzustand von High-Spin nach Low-Spin. Auf der rechten Skala sind die verschiedenen Kristallfeldzustände angegeben.

Sowohl bei den Manganaten als auch bei den Kobaltaten in Abbildung 7.21 befindet sich ein Elektron im e_g -Orbital und ist wegen der Hund'schen Kopplung parallel zum Rumpfspin der t_{2g} -Elektronen ausgerichtet. Um den e_g -Spin antiparallel zum Rumpfspin auszurichten, muss die Hund'sche Kopplungsenergie J_H bezahlt werden. Beim Umklappen des e_g -Spins wird der Gesamtspin $S=S_{Rumpf}+S_{e_g}$ des Ions um eins erniedrigt. Für den Co^{3+} Intermediate-Spin bedeutet dies einen Übergang von $S=1$ nach $S=0$, analog bei Mn^{3+} von $S=2$ nach $S=1$. Dies entspricht in der Abbildung 7.22 einem Übergang des Co^{3+} vom Zustand 3T_1 nach 1T_1 . Diese verlaufen für $Dq/B>2$ parallel zueinander. Die Energie, die zur Anregung von 3T_1 nach 1T_1 benötigt wird, beträgt ca. $10.5 B \hat{=} 1.38 eV$. Um analog Mn^{3+} vom Grundzustand 5E nach 3E anzuregen, benötigt man eine Energie von $24.4 B \hat{=} 2.93 eV$. Wir finden also, dass die Hund'sche Kopplung im Co^{3+} nur etwa halb so groß ist wie im Mn^{3+} . Es ist fraglich, ob die im Vergleich zu den Manganaten kleinere Hund'sche Kopplung J_H der Kobaltate im Vergleich zum Transferterm t groß genug ist um die Bedingung für das Doppelaustausch-Modell $J_H \gg |t_{ij}|$ zu erfüllen.

Weiterhin ist nach Tabelle 7.6 ein Co^{3+} Low-Spin (t_{2g}^6) mit einem Co^{4+} High-Spin ($t_{2g}^3 e_g^2$) eine mögliche Zustandspaarung für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25, 0.30$). Während letzteres für das Co^{4+} erwartet werden könnte, erscheint ein Verbleiben des Co^{3+} im LS aufgrund der experimentellen Befunde sehr unwahrscheinlich. Ein Doppelaustauschhüpfen kann in diesem Fall nicht so einfach skizziert werden, da die Rumpfspins $S_{Rumpf} = 0$ von Co^{3+} LS und $S_{Rumpf} = 3/2$ von Co^{4+} HS der beiden Ionen stark unterschiedlich sind. Beim Hüpfen zwischen den beiden Ionen müssten mehrere Elektronen bewegt werden.

7.5.2 Band-Ferromagnet

Bisher konzentrierte sich die Betrachtung alleine auf die Kobalt-Ionen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Ein großer Nachteil dieses Modells ist, dass es im undotierten LaCoO_3 einen Übergang von Low-Spin nach Intermediate-Spin nicht erklären kann. In diesem Modell ist der High-Spin-Zustand immer energetisch günstiger als der Intermediate-Spin (siehe Abbildung 7.22). Korotin et al. [119] berechneten mittels der LDA+U Methode, dass durch die Hybridisierung der Co $3d$ -Orbitale mit den Sauerstoff $2p$ -Orbitalen und der Bildung eines e_g -Bandes der Intermediate-Spin-Zustand energetisch niedriger liegt als der High-Spin-Zustand. Die Elektronenkonfiguration wird beschrieben als \uparrow_{2g} mit einem teilweise gefüllten σ^* Band, gebildet von den e_g -Orbitalen. Aufgrund der Hybridisierung erhält das Kobalt-Ion vom Sauerstoff-Ion nominell ein Elektron und aus dem Co^{3+} mit d^6 -Konfiguration wird ein Co^{2+} mit $d^7 \underline{L}$. Dabei bezeichnet \underline{L} ein Loch auf dem Sauerstoff-Liganden. In dem Energieschema von Sugano et al. wird der Intermediate-Spin-Zustand im Kristallfeldbereich der Grundzustand [117].

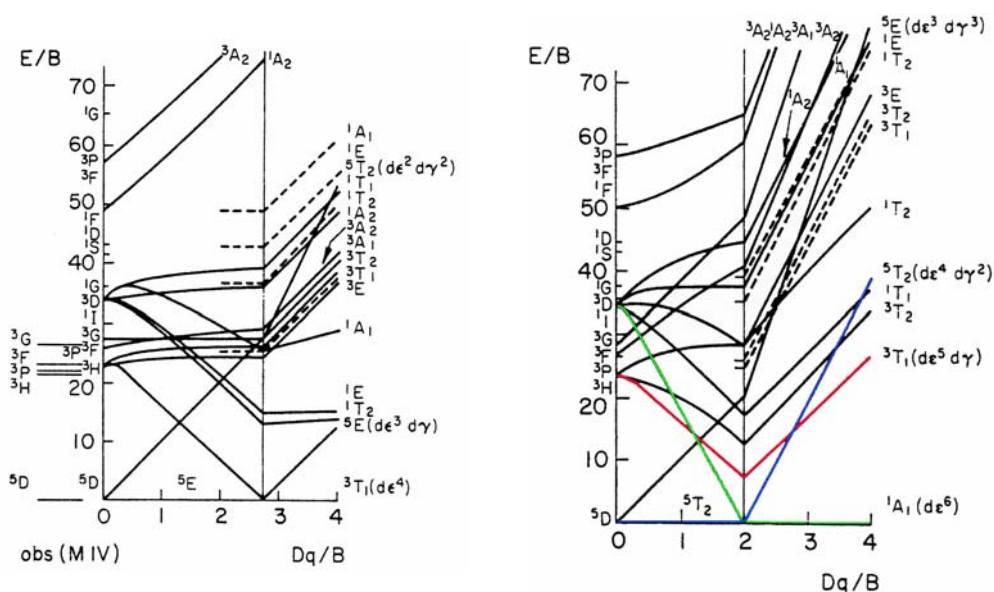


Abbildung 7.22: Energieniveaudiagramme nach Sugano et al. [117] in Einheiten des Racah Parameters B. Linke Abbildung: Mn^{3+} mit $B(\text{Mn}^{3+}) = 965\text{cm}^{-1}$. Rechte Abbildung: Co^{3+} mit $B(\text{Co}^{4+}) = 1065\text{cm}^{-1}$.

Durch Dotierung der Kobaltate werden Löcher in das System eingebracht und es entstehen nominell Co^{4+} -Ionen. Da das Ionisierungspotential von Co^{3+} 34 eV und von Co^{4+} 53 eV beträgt, während die Elektronenaffinität von O nur 2 eV groß ist [167], könnte es für das System energetisch günstiger sein, dass das O^{2-} -Ion ein Elektron an das Co^{4+} abgibt. Die eindotierten Löcher entstehen dann in den Sauerstofforbitalen, die ihrerseits stark mit den e_g -Orbitalen hybridisieren. Das Co^{4+} mit nomineller d^5 -Konfiguration liegt dann tatsächlich in $d^6 \underline{L}$ vor und verhält sich wie ein Co^{3+} mit einem Loch auf dem Liganden. Diese $d^6 \underline{L}$ -Konfiguration kann dann ebenfalls im Intermediate-Spin vorliegen [168]. Für diese Überlegungen existieren experimentelle Hinweise. In der Röntgenabsorptionsspektroskopie von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ findet sich in unserem Dotierungsbereich ein Intermediate-Spin sowohl in Co^{3+} als auch in Co^{4+} [168–170]. Im vollständig dotierten SrCoO_3 ($x=1$) soll der Grundzustand ebenfalls der Intermediate-Spin aufgrund der dominanten $d^6 \underline{L}$ -Konfiguration sein [171].

In diesem Bild stellt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ einen Band-Ferromagneten dar, mit lokalisierten magnetischen Momenten auf den Kobalt-Ionen und einem Ladungsträgerband, das sowohl zum Magnetismus als auch zum Transport beiträgt. Korotin et al. halten es für möglich, dass das undotierte LaCoO_3 ein halb-metallischer Ferromagnet ist [119]. Solche Systeme werden charakterisiert durch die Koexistenz von metallischem Verhalten für eine Spinrichtung der Bandelekttronen und isolierendes Verhalten für die entgegengesetzte Spinrichtung [172, 173]. Zu der Klasse der halb-metallischen Ferromagne-

te werden unter anderem CrO_2 [146, 174], SrRuO_3 [145], die Pyrochlor-Verbindung $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [144], der Doppelperowskit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [147] und $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [173] gerechnet. Im Laufe dieses Kapitels wurden bereits Vergleiche zwischen unseren Widerstandsmessungen und Resultaten an den genannten Substanzen gezogen. Dabei zeigten sich Ähnlichkeiten hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und der kritischen Divergenz bei T_c sowie beim Magnetwiderstand. Um weitere Hinweise bezüglich der Natur des elektrischen Transports in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ zu erhalten, wird im folgenden Kapitel das Verhalten des Hall-Effektes studiert.

Kapitel 8

Anomaler Hall-Effekt von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Der anomale Hall-Effekt der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Einkristalle wird in diesem Kapitel vorgestellt. Dabei werden die Ergebnisse mit den wesentlichen Theorien für ferromagnetische Metalle und neueren Untersuchungen an den Manganaten verglichen.

8.1 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$

Der Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ wird in Abbildung 8.1 gezeigt. Er ist im gesamten Temperatur- und Feldbereich positiv und wird vom anomalen Hall-Effekt dominiert. Der positive Hall-Effekt deutet auf lochartige Ladungsträger hin. Dies stimmt mit Messungen der Thermokraft an den gleichen Kristallen überein, die ebenfalls ein positives Vorzeichen haben [114]. Bei den tiefsten Temperaturen steigt der Hall-Widerstand in kleinen Feldern stark an und biegt oberhalb von 1 Tesla in eine schwach ansteigende Gerade ein. Dieser Übergang ist bei 20 K sehr scharf und verrundet zunehmend mit steigender Temperatur. Seinen Maximalwert erreicht der Hall-Widerstand bei 220-240 K, also gerade in dem Temperaturbereich wo der Widerstand seinen Übergang zeigt (der Peak in $d\rho/dT$ aus Abbildung 7.8 im vorhergehenden Kapitel). Oberhalb der ferromagnetischen Übergangstemperatur nimmt der Hall-Widerstand wieder ab und verrundet immer stärker, so dass gar kein linearer Bereich mehr erkennbar ist. Da sich der Hall-Widerstand

$$\rho_{Hall} = R_S \cdot \mu_0 M + R_{Hall} \cdot B \quad (8.1)$$

aus dem anomalen und dem normalen Beitrag zusammensetzt, sollte der lineare Anstieg bei großen Magnetfeldern aufgrund einer gesättigten Magnetisierung vom zweiten Term bestimmt werden. Aus der Steigung des Hall-Widerstands kann dann die

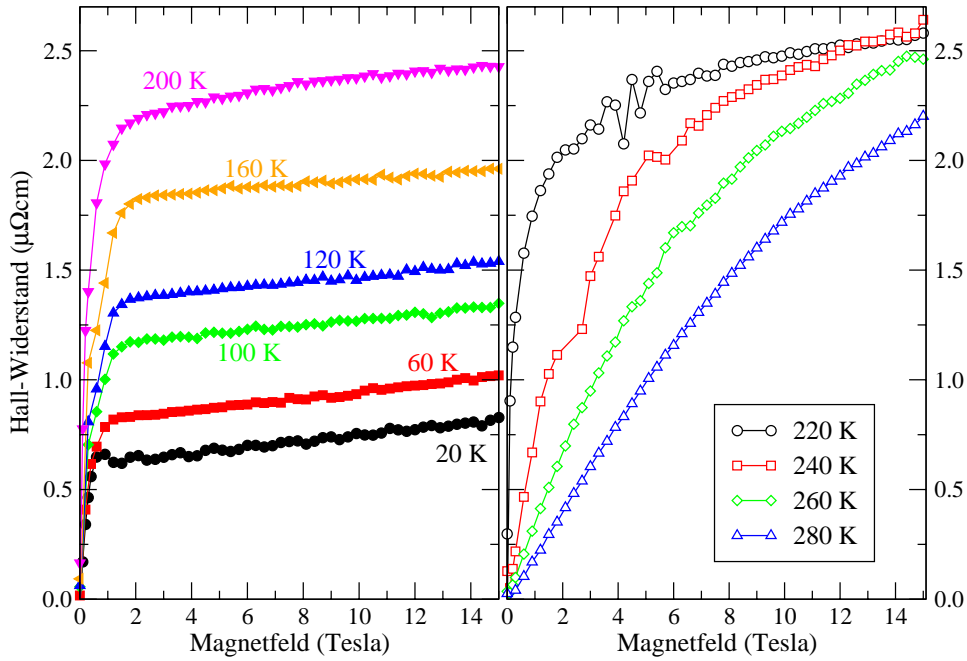


Abbildung 8.1: Magnetfeldabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

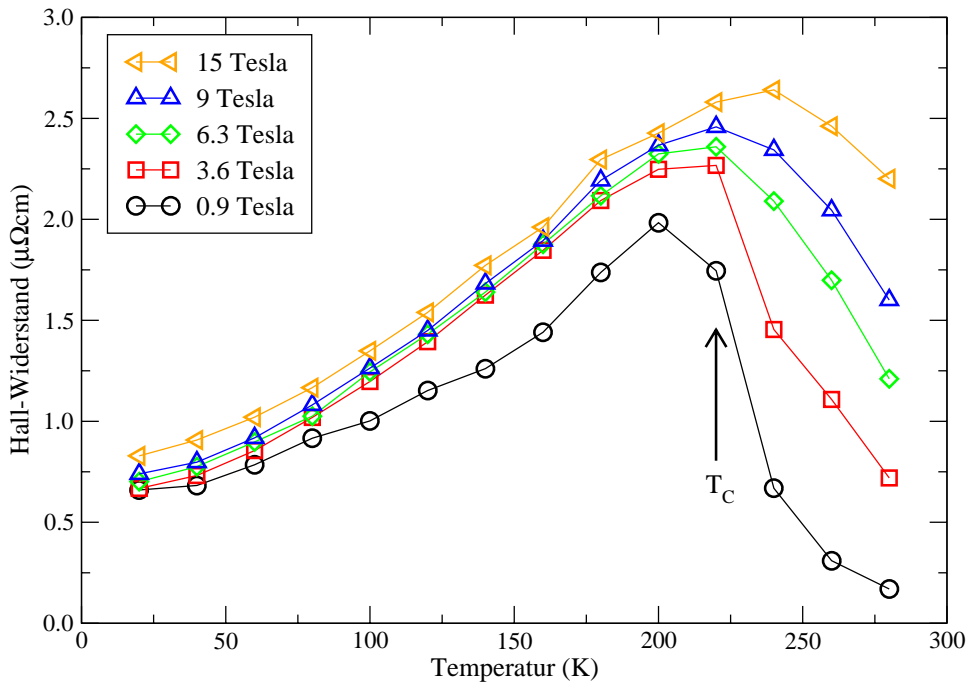


Abbildung 8.2: Temperaturabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ für verschiedene Magnetfelder. Zusätzlich eingezeichnet ist das T_c aus der Magnetisierungsmessung.

Hall-Konstante R_{Hall} und damit die effektive Ladungsträgerzahl n bestimmt werden. Dies ist hier nur bedingt möglich, denn auch bei tiefen Temperaturen ist die Magnetisierung in hohen Feldern nicht gesättigt. Wie im Inset von Abbildung 8.3 zu erkennen ist, steigt die Magnetisierung mit dem Magnetfeld an. Dies bedeutet, dass auch bei hohen Feldern der anomale Hall-Effekt einen nicht konstanten Beitrag zu Gleichung 8.4 liefert. Damit ist eine eindeutige Separation der beiden Beiträge zum Hall-Widerstand nicht möglich. Die Bestimmung der Hall-Konstanten aus der Steigung des Hall-Widerstandes gibt demnach nur eine Obergrenze für eine Hall-Konstante. Für $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ wird sie im Temperaturbereich 20-120 K als Steigung des Hallwiderstandes für hohe Felder (> 7 Tesla) bestimmt zu

$$R_{Hall}(x = 0.30) \approx 1.4 \cdot 10^{-2} \frac{\mu\Omega cm}{\text{Tesla}} = 1.4 \cdot 10^{-10} \frac{m^3}{C}. \quad (8.2)$$

Daraus würde sich ergeben, dass die Ladungsträgerzahl n größer ist als die über die einfache Beziehung

$$n = \frac{1}{R_{Hall} \cdot e} \approx 4.5 \cdot 10^{28} \frac{1}{m^3} \quad (8.3)$$

berechnete. Bezogen auf das Volumen der Einheitszelle von 55 \AA^3 sind das 2.5 Ladungsträger pro Einheitszelle. Bei 30 % Strontium-Dotierung erwartet man aber einen Wert von 0.3 Ladungsträgern pro Einheitszelle, was einer größeren Hall-Konstanten $R_{Hall} \approx 1.2 \cdot 10^{-9} \frac{m^3}{C}$ entspricht. Diese offensichtliche Diskrepanz zeigt, dass sich das Lanthankobaltat nicht als einfaches Metall mit einer Art von Ladungsträgern beschreiben lässt. Wie im Theorieteil gezeigt wurde, kann eine zu kleine Hall-Konstante im Rahmen eines Zwei-Band-Modells beschrieben werden, in dem sowohl ein elektronen- als auch ein lochartiges Ladungsträgerband existieren. Auch in den Manganaten ergeben Messungen der Hall-Konstanten eine Ladungsträgerdichte von 2.4 Löchern pro Einheitszelle, die weit über dem Dotierungswert von 0.33 liegt [33]. Bandstrukturrechnungen von 1/3-dotierten Manganaten zeigen ein halb-metallisches Verhalten, dabei besteht das spinpolarisierte Band aus einer sphärischen Fermioberfläche mit 0.05 Elektronen und einer fast kubischen Fermioberfläche mit 0.55 Löchern [95]. Unter Benutzung des Zwei-Band-Modells lässt sich dann eine größere Ladungsträgerdichte berechnen als nach dem einfachen Modell, wenn man ein geeignetes Verhältnis der Mobilitäten der Elektronen und Löcher wählt [33].

Die Temperaturabhängigkeit des Hall-Widerstandes in Abbildung 8.2 folgt qualitativ dem für ferromagnetische Metalle vorhergesagten Verlauf. Beginnend bei tiefen Temperaturen steigt der Hall-Widerstand mit der Temperatur an und durchläuft ein Maximum. Zu hohen Temperaturen fällt der Magnetwiderstand ähnlich wie die Magnetisierung in Abbildung 8.3 ab. Dabei verschiebt sich die Position des Maximums mit dem angelegten Magnetfeld. Für das niedrigste Magnetfeld von 0.9 Tesla beträgt

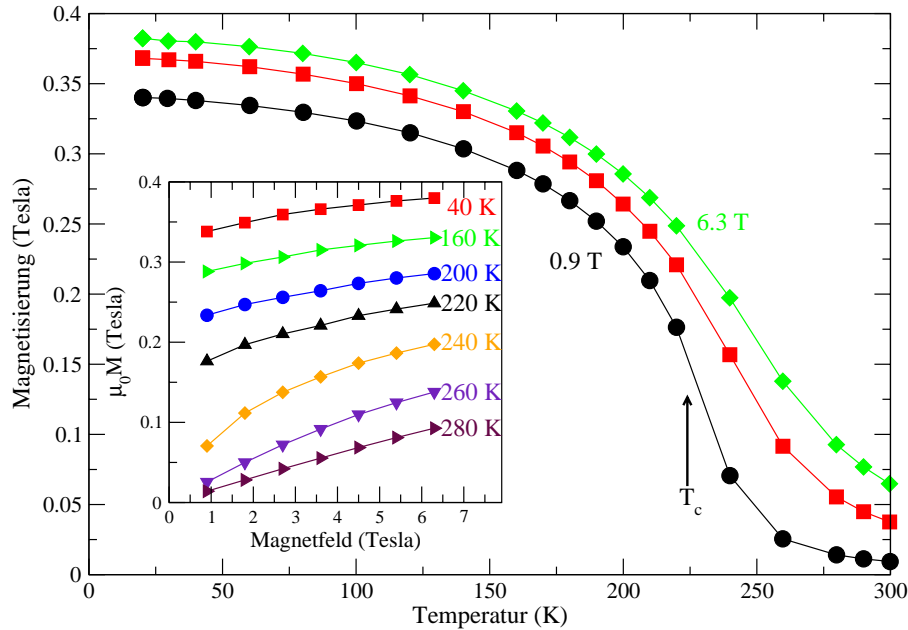


Abbildung 8.3: Magnetisierungskurven von $La_{0.70}Sr_{0.30}CoO_3$. Die temperaturabhängige Magnetisierung ist für Felder von 0.9, 3.6 und 6.3 Tesla gezeigt, die Linien dienen der besseren Orientierung. Im Inset ist die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen gezeigt.

die Temperatur des Maximums ca. $0.9 \cdot T_c$. Dies entspricht in etwa der Theorie, die das Maximum bei $0.88 \cdot T_c$ erwartet [9]. Die Differenz ist zum großen Teil auf den Unterschied im Magnetfeld bei der Bestimmung der beiden Temperaturen zurückzuführen.

Zur Berechnung des anomalen Hall-Koeffizienten wird die Magnetisierung benötigt, deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 8.3 gezeigt ist. Der Inset enthält die Abhängigkeit der Magnetisierung vom äußeren Magnetfeld bei festen Temperaturen. Deutlich zu erkennen ist die starke Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung über den gesamten Temperatur- und Feldbereich. Mit zunehmendem Magnetfeld verrundet der Übergang im Temperaturverhalten bei T_c und bei 280 K existiert noch eine erhebliche Magnetisierung in 6.3 Tesla. Bei dieser Temperatur ist die Magnetisierung direkt proportional zum Magnetfeld, wie im Inset zu sehen ist. Mit abnehmender Temperatur bildet sich in der Feldabhängigkeit eine Rechtskrümmung aus und die spontane Magnetisierung wird immer größer. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von 40 K ist die Magnetisierung im Feld jedoch noch nicht gesättigt. Zur Ermittlung des anomalen Hall-Koeffizienten R_S vernachlässigen wir den Beitrag durch die Lorentz-Kraft, d.h. wir verwenden

$$R_S = \left. \frac{\rho_{Hall}}{\mu_0 M} \right|_{B,T}. \quad (8.4)$$

In Abbildung 8.4 ist der aus Gleichung 8.4 berechnete anomale Hall-Koeffizient

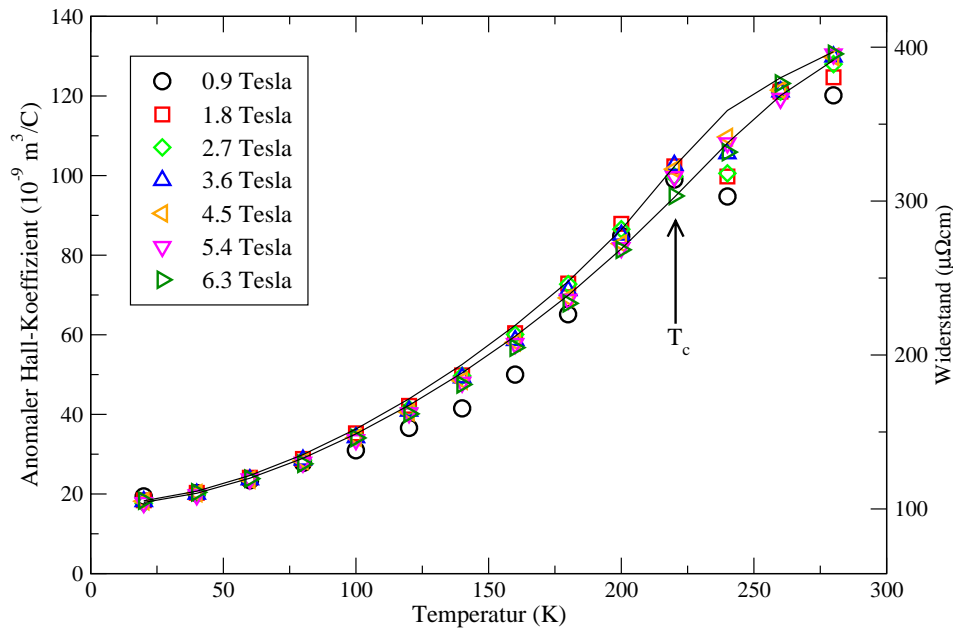


Abbildung 8.4: Temperaturabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ (linke y-Skala). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem elektrischen Widerstand für 0.9 (obere Linie) und 6.3 Tesla (untere Linie, für beide gilt die rechte y-Skala).

R_S von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder gezeigt. Dass der normale Hall-Effekt keinen nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse hat und vernachlässigt werden kann, lässt sich an zwei Beobachtungen festhalten. Zum einen ist der kleinste Wert des anomalen Hall-Koeffizienten mit ca. $20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ bei 20 K um zwei Größenordnungen größer als der Wert für die normale Hall-Konstante ($1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$), zum anderen liegen die Werte des anomalen Hall-Koeffizienten bei gleicher Temperatur und unterschiedlicher Magnetisierung bei tiefen Temperaturen auf einem Punkt. Ein Lorentz-Beitrag würde hier zu einem Auseinanderdriften der Punkte in Abhängigkeit vom Magnetfeld führen. Dieses Verhalten ist zwar bei höheren Temperaturen für die R_S -Werte bei gleicher Temperatur zu beobachten, aber der anomale Hall-Koeffizient folgt dabei dem Verhalten des Widerstandes. Dieser ist für 0.9 Tesla (obere Linie) und 6.3 Tesla (untere Linie) eingezeichnet. Im Bereich des großen Magnetwiderstandes um T_c wird auch der anomale Hall-Koeffizient mit zunehmendem Magnetfeld unterdrückt. Für tiefe Temperaturen scheint R_S gegen einen endlichen Wert $R_S^0(x = 0.30) \approx 13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ zu laufen und nicht, wie von der Theorie vorhergesagt, gegen Null [9]. Dies kann daran liegen, dass der Widerstand einen hohen Restwiderstand ρ_0 besitzt. Nickel-Kupfer-Legierungen zeigen ein Anwachsen des Tieftemperaturwerts des anomalen Hall-Koeffizienten mit dem Rest-

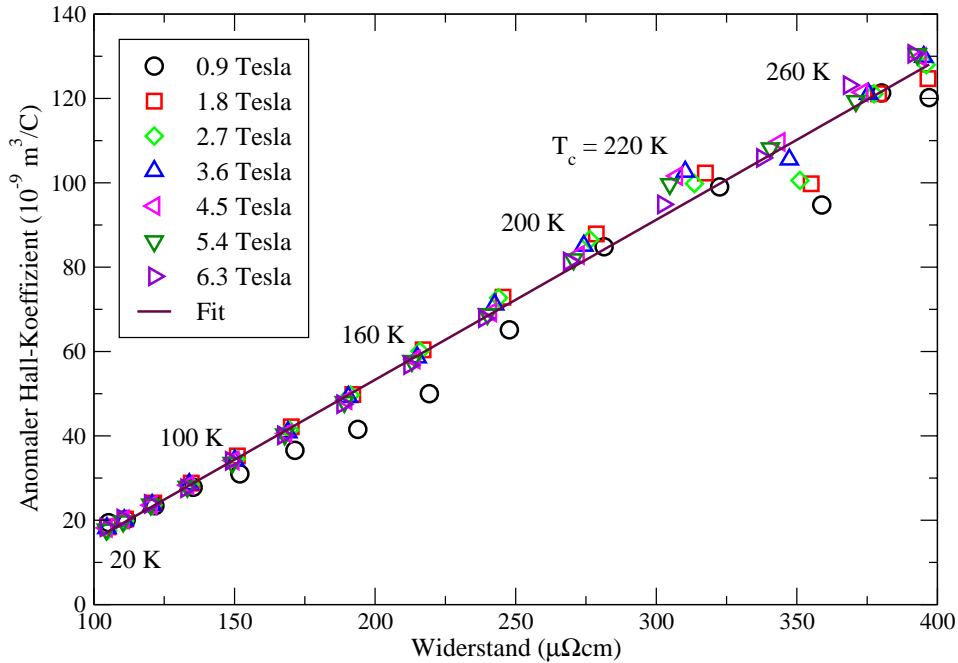


Abbildung 8.5: Widerstandsabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten von $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$. Der Fit entspricht Gleichung 8.5 mit den Parametern aus Tabelle 8.1.

widerstand, der mit der Kupferkonzentration ansteigt [10].

Um den Zusammenhang zwischen anomalem Hall-Koeffizienten und dem Widerstand näher zu untersuchen, werden die beiden Größen in Abbildung 8.5 gegeneinander aufgetragen. Abgesehen von einigen Ausreißern bei 0.9 Tesla ist deutlich ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen festzustellen. Die Ausreißer liegen gerade in dem Bereich des steilen magnetfeldabhängigen Anstiegs des Hall-Widerstands bzw. der Magnetisierung. Dies kann zu Ungenauigkeiten in der Bestimmung der beiden Größen führen. Es wäre weiterhin möglich, dass hier der Einfluss der Entmagnetisierungsfelder (vgl. Abschnitt 4.6 in Kapitel 4) eine Rolle spielt. Wenn man diese beachtet, würde sich eine Verschiebung der Magnetisierungskurve zu höheren Magnetfeldern ergeben. Entsprechend müsste man den Hall-Widerstand bei einem höheren Feld als 0.9 Tesla zur Bestimmung des anomalen Hall-Koeffizienten wählen. Da in diesem Feldbereich der Anstieg des Hall-Widerstandes mit dem Feld noch sehr steil ist, würde dies zu größeren R_S -Werten führen. Weiterhin müsste ein Widerstandswert bei einem höheren Feld als 0.9 Tesla gesucht werden, was aufgrund des negativen Magnetwiderstandes zu einem kleineren Widerstandswert führen würde. Insgesamt verschieben sich die Punkte für 0.9 Tesla sowohl nach links als auch nach oben. Die Abschätzung dieses Einflusses führt zu ca. 4 % höheren Werten bei 100 K. Bei höheren Temperaturen müsste dieser Effekt aufgrund der kleineren Magnetisierung schwächer

Dotierung	$A \left(10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \right)$	$B_{ss} \left(10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \frac{1}{\mu\Omega\text{cm}} \right)$	$C_{sj} \left(10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \frac{1}{(\mu\Omega\text{cm})^2} \right)$
x=0.30	-22	0.38	$1 \cdot 10^{-6}$
x=0.25	-15	0.18	$4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8.1: Fitparameter für die Abhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten vom Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ nach Gleichung 8.5. Die Fits sind als durchgezogene Linien in den Abbildungen 8.5 und 8.10 gezeigt.

werden. Tatsächlich beträgt die Abweichung der 0.9 Tesla-Kurve von der Fitlinie bei 100 K über 10 % und nimmt mit der Temperatur bis 160 K zu. Dies macht den Einfluss der Entmagnetisierungsfaktoren eher unwahrscheinlich, weswegen sie vernachlässigt werden.

Die aufgefächerten Messpunkte bei gleicher Temperatur und unterschiedlichen Magnetfeldern verlaufen entlang der linearen Fitlinie, wobei die Messwerte im Bereich des großen Magnetwiderstandes mit zunehmendem Feld abnehmen. Erklären lässt sich dieses Verhalten dadurch, dass dem Widerstand und dem anomalen Hall-Effekt derselbe Streumechanismus zugrunde liegt. Beim anomalen Hall-Effekt spielt allerdings nur die Seitwärtskomponente des Streumechanismus eine Rolle. Um dieses monotone Anwachsen von R_S mit ρ im Rahmen der Theorie von skew scattering und side jump besser verstehen zu können, wird der anomale Hall-Koeffizient mit folgender Funktion gefittet:

$$R_S = A + B_{ss} \cdot \rho + C_{sj} \cdot \rho^2. \quad (8.5)$$

Für $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ sind die Fitparameter in Tabelle 8.1 zusammengestellt. Der lineare Anteil B_{ss} des skew scattering ist im Vergleich zum $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ Polykristall (Abbildung 6.10 auf Seite 74) um einen Faktor sieben kleiner, was angesichts des viel kleineren Widerstandes (Faktor 4) zu erwarten ist. Der Anteil C_{sj} des quadratischen Terms aufgrund von side jump Beiträgen kann vernachlässigt werden, da bei T_c der lineare Term des side jumps um einen Faktor 10^3 größer ist. Dies legt nahe, dass für diese Substanz das skew scattering die dominierende Kraft hinter dem anomalen Hall-Effekt ist. Der anomale Hall-Koeffizient R_S ist im Vergleich zu den klassischen ferromagnetischen Metallen sehr groß. Bei einer Temperatur von 80 K beträgt R_S in reinen Nickelproben $22 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{C}$ [10], in $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$ ist er tausendmal größer.

Der Fitparameter A hat in diesem Zusammenhang keine Bedeutung. Für reine Systeme mit einem niedrigen Restwiderstand $\rho_0(T = 0) \approx 0$ wird auch $R_S(T = 0) \approx A \approx 0$. In den Kobaltaten existiert aber ein großer Restwiderstand und analog ein

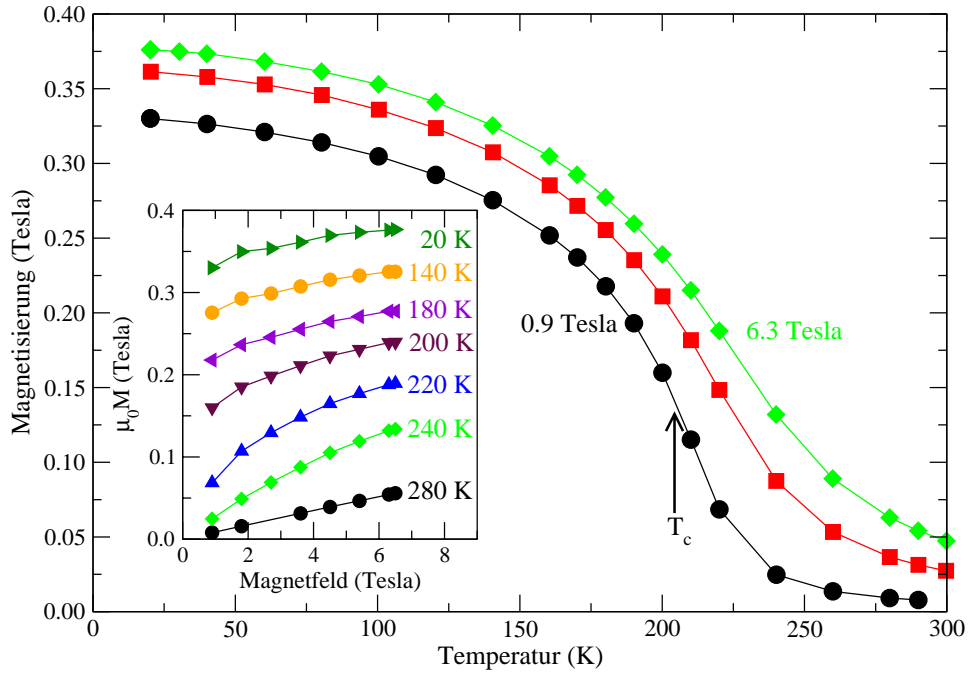


Abbildung 8.6: Magnetisierungskurven von $La_{0.75}Sr_{0.25}CoO_3$. Die temperaturabhängige Kurve ist für 0.9, 3.6 und 6.3 Tesla aufgenommen. Im Inset ist die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen gezeigt.

großes R_S^0 . Für $\rho < \rho_0$ ist die Relation zwischen dem anomalen Hall-Koeffizienten und dem Widerstand nur noch abhängig von der Reinheit des Systems, was eine andere Relation sein kann als die für $\rho(T) > \rho_0$, wo beide Größen durch die Temperatur bestimmt werden.

8.2 $La_{0.75}Sr_{0.25}CoO_3$

Der anomale Hall-Koeffizient von $La_{0.75}Sr_{0.25}CoO_3$ wird wie im vorhergehenden Abschnitt als Quotient aus dem Hall-Widerstand und der Magnetisierung bei identischem Magnetfeld und Temperatur nach Gleichung 8.4 gewonnen. Das Verhalten beider Messgrößen ist in den Abbildungen 8.7 und 8.8 gezeigt. Es ist dem bereits diskutierten Verhalten von $La_{0.70}Sr_{0.30}CoO_3$ sehr ähnlich, es treten nur leichte Temperaturverschiebungen der Übergänge auf. So ist der obere Grenzwert für die normale Hall-Konstante, ermittelt aus den Steigungen des Hall-Widerstandes im Temperaturbereich 20-100 K für hohe Magnetfelder (> 7 Tesla), mit

$$R_{Hall}(x = 0.25) \approx 1.2 \cdot 10^{-2} \frac{\mu\Omega cm}{Tesla} = 1.2 \cdot 10^{-10} \frac{m^3}{C} \quad (8.6)$$

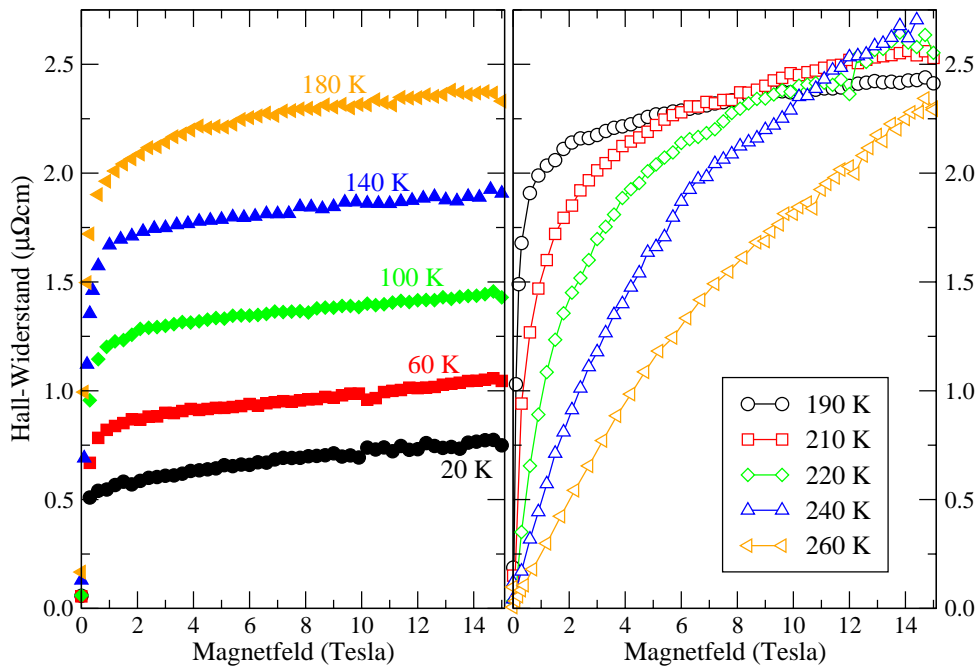


Abbildung 8.7: Magnetfeldabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ für verschiedene Temperaturen bis 15 Tesla.

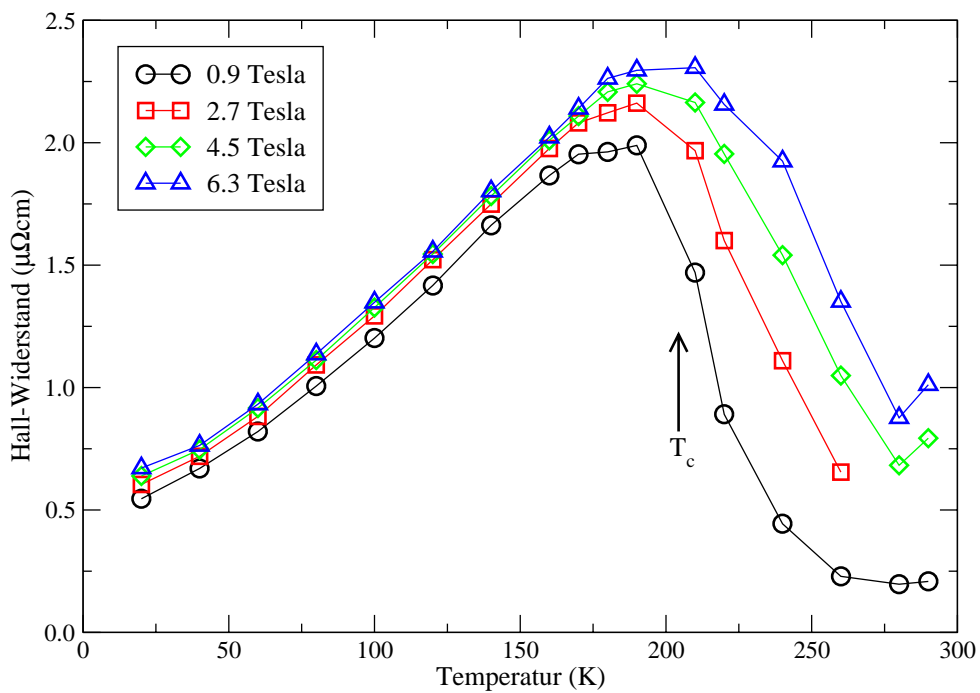


Abbildung 8.8: Temperaturabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ für verschiedene Felder von 0.9 bis 6.3 Tesla.

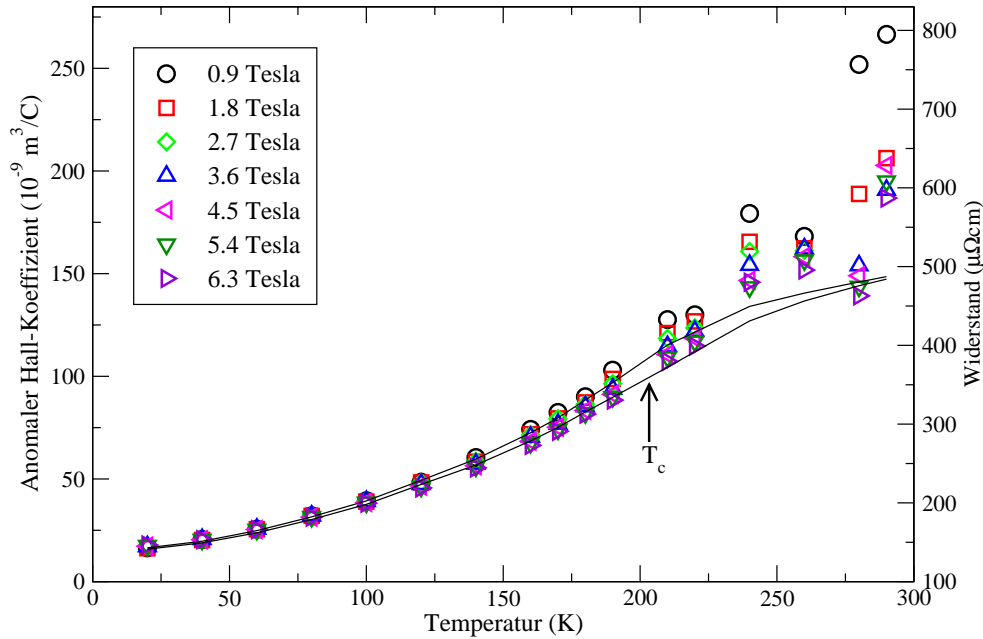


Abbildung 8.9: Anomaler Hall-Koeffizient von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur (linke y-Skala). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Widerstand bei 0.9 (obere Linie) und 6.3 Tesla (untere Linie, für beide gilt die rechte y-Skala).

dem experimentell bestimmten Wert für $R_{Hall}(x = 0.30)$ aus Gleichung 8.2 sehr ähnlich. Daraus ergibt sich formal die Anzahl der Ladungsträger pro Einheitszelle zu $n = 2.9$. Die Temperaturabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten ist in Abbildung 8.9 wieder gemeinsam mit dem Widerstand aufgetragen. Wie im Vergleich zu erkennen ist, existiert kein linearer Zusammenhang zwischen R_S und ρ . Beide Größen steigen monoton an und verlaufen bis T_c recht parallel. Oberhalb von T_c knickt der Widerstand ab und seine Steigung wird schwächer, so dass er hinter den anomalen Hall-Koeffizienten zurückfällt. Dieser ist oberhalb von T_c aufgrund thermischer Fluktuationen stark verrauscht. Auch bei dieser Dotierung ist R_S im Bereich des großen Magnetwiderstandes stark feldabhängig und der anomale Hall-Koeffizient scheint für tiefe Temperaturen wie der Widerstand gegen einen endlichen Wert $R_S^0(x = 0.30) \approx 18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ zu laufen.

In der Auftragung des anomalen Hall-Koeffizienten gegen den Widerstand in Abbildung 8.10 ist das leicht veränderte Verhalten von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ ebenfalls zu erkennen. Statt einer linearen Relation weist hier der anomale Hall-Koeffizient eine leichte Linkskrümmung auf, was auf einen stärkeren Einfluss des side jump Beitrags hinweist. Dies wird deutlich, wenn die Messwerte wieder mit Gleichung 8.5 gefittet werden. Die Fitparameter in Tabelle 8.1 auf Seite 113 zeigen, dass das Verhältnis B_{ss}/C_{sj} bei T_c nur noch 1.14 beträgt, der Anteil des side jumps demnach vergleichbar

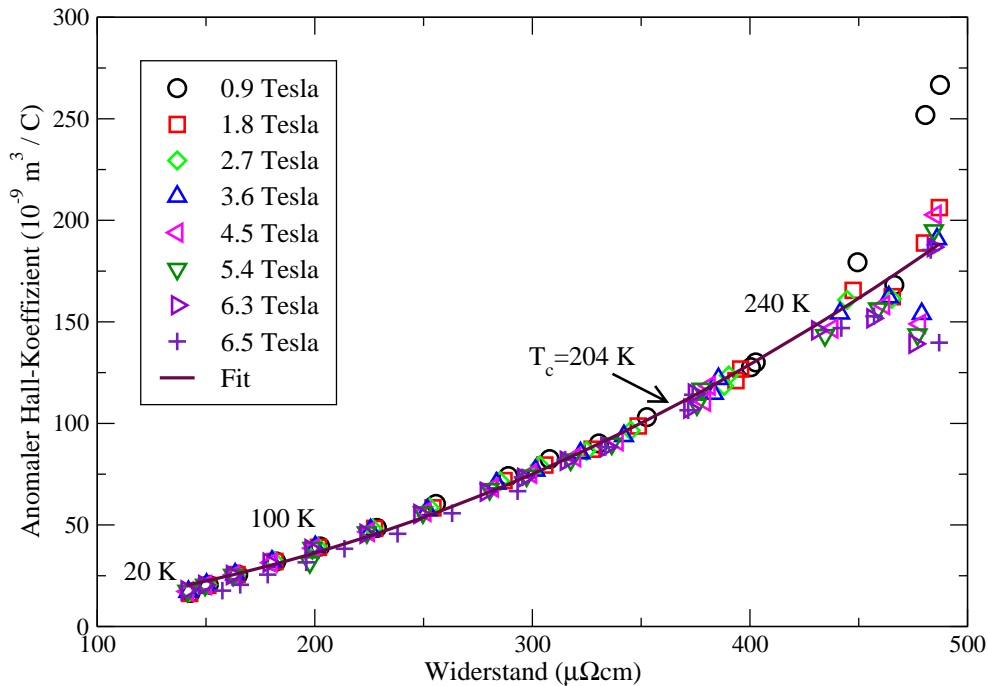


Abbildung 8.10: Anomaler Hall-Koeffizient von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit vom Widerstand. Der Fit entspricht Gleichung 8.5 mit den Parametern aus Tabelle 8.1.

zum Anteil des skew scattering ist. Die zunehmende Bedeutung des side jump Anteils ist im Rahmen der klassischen Theorie verständlich, denn der absolute Widerstand in $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ ist um einiges höher als in $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{CoO}_3$.

Die Kobaltate im ferromagnetischen Dotierungsbereich zeigen also ein gegenüber den Manganaten (siehe Theorieteil) unterschiedliches Verhalten bezüglich des anomalen Hall-Effektes. Bei tiefen Temperaturen verschwindet der anomale Hall-Effekt nicht, sondern scheint gegen einen endlichen Wert zu streben. Unsere Messungen lassen sich gut durch die klassische Theorie des anomalen Hall-Effektes mit einer Korrelation zwischen dem Widerstand ρ und dem anomalen Hall-Koeffizienten R_S beschreiben. Diese Korrelation gilt insbesondere auch in dem Temperaturbereich, wo ein großer Magnetwiderstand beobachtet wird.

8.3 $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$

Das Verhalten des anomalen Hall-Effektes an der Grenze zwischen Spin-Glas und ferromagnetischer Phase ist gegenüber dem der höherdotierten Substanzen stark verändert. Der Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ ist bei tiefen Temperaturen (unterhalb 60K) nicht mehr auflösbar. Dies liegt in erster Linie daran, dass der Widerstand in diesem Bereich stark ansteigt (siehe Abbildung 7.11 auf Seite 91). Das bedeutet, dass

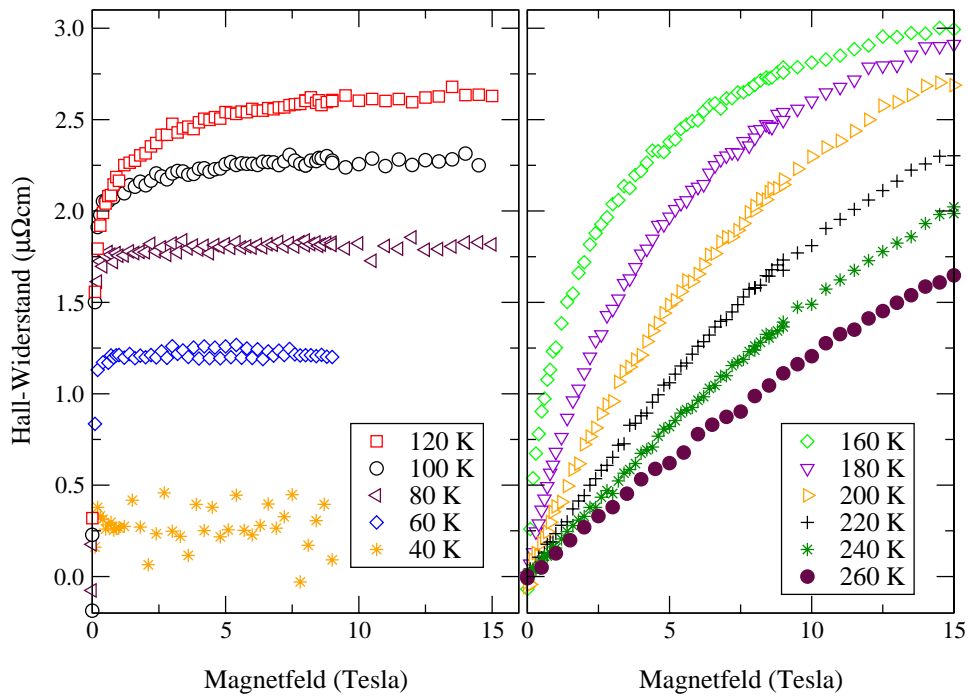


Abbildung 8.11: Magnetfeldabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen bis 15 Tesla.

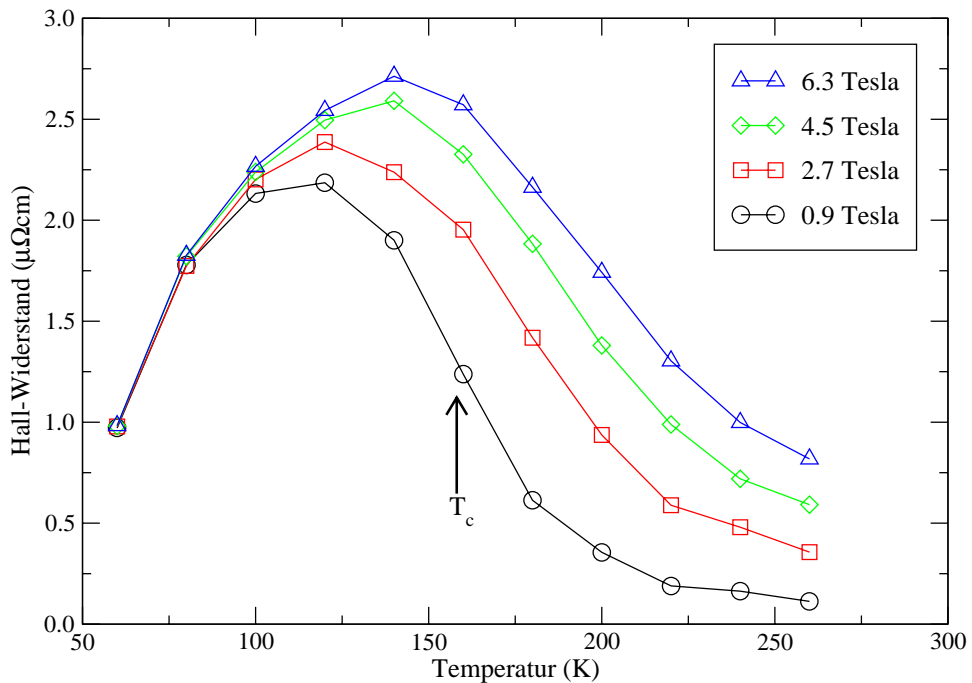


Abbildung 8.12: Temperaturabhängiger Hall-Widerstand von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ für verschiedene Felder.

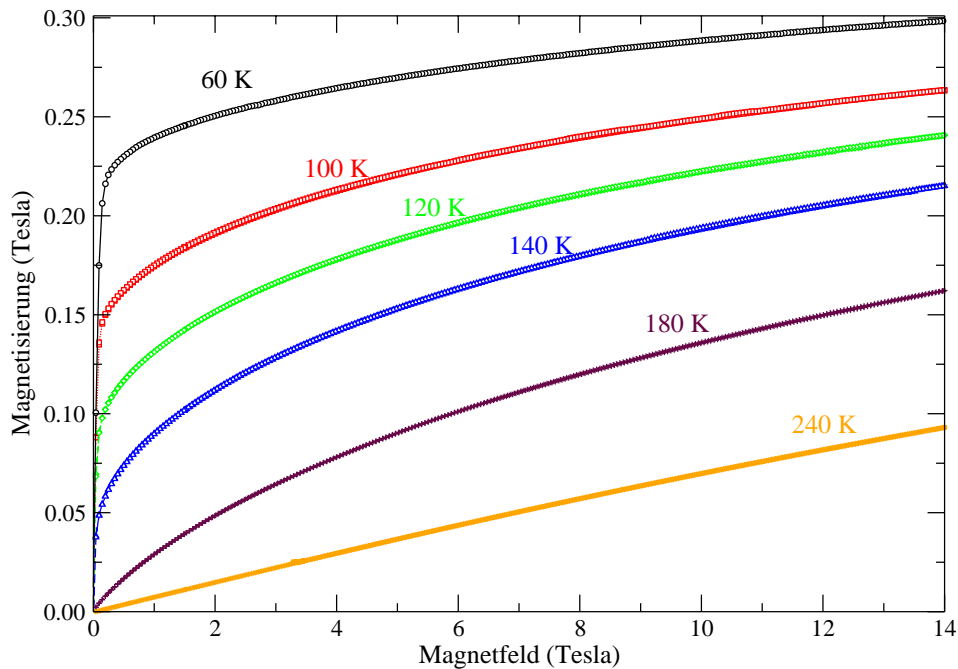


Abbildung 8.13: Feldabhängige Magnetisierung von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

während eines Magnetfeldsweeps zur Messung der Hallspannung die Temperatur aufgrund der leichten Magnetfeldabhängigkeit der Sensoren fluktuiert und die Fluktuationen des Widerstandes die Hall-Spannung überlagern. Da die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in diesem Bereich sehr stark ist, kann er durch die Feldumkehr nicht mehr von der Hall-Spannung absepariert werden. Erst ab 60 K ist die Hall-Spannung vernünftig auflösbar. In Abbildung 8.11 erkennt man einen starken Anstieg bei sehr kleinen Feldern (<0.5 Tesla) mit einem anschließenden Plateau. Die Steigung dieses Plateaus ist um eine Größenordnung niedriger als bei den höherdotierten Lanthankobaltaten und ergibt eine formale Ladungsträgerdichte von

$$R_{Hall} < 4 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^3}{\text{C}} \Rightarrow n > 1.5 \cdot 10^{30} \frac{1}{\text{m}^3}. \quad (8.7)$$

Auch dieser Wert von $n \approx 80$ Ladungsträger pro Einheitszelle ist wie bei den höherdotierten Substanzen viel zu groß für die Dotierung. Dass der Wert sogar um eine Größenordnung höher liegt als bei den ferromagnetischen Kobaltaten, mag an der Spin-Glas Phase liegen. Deren Einfluss auf den Transport wurde bereits im Kapitel über das Widerstandsverhalten diskutiert.

Die Magnetisierungskurven in Abbildung 8.13 sind die einzigen, die mit Hilfe eines Vibrating Sample Magnetometer (VSM) gemessen wurden. Der Vorteil gegenüber dem SQUID besteht darin, dass das VSM in Kryostaten mit stärkeren Magnetfeldern

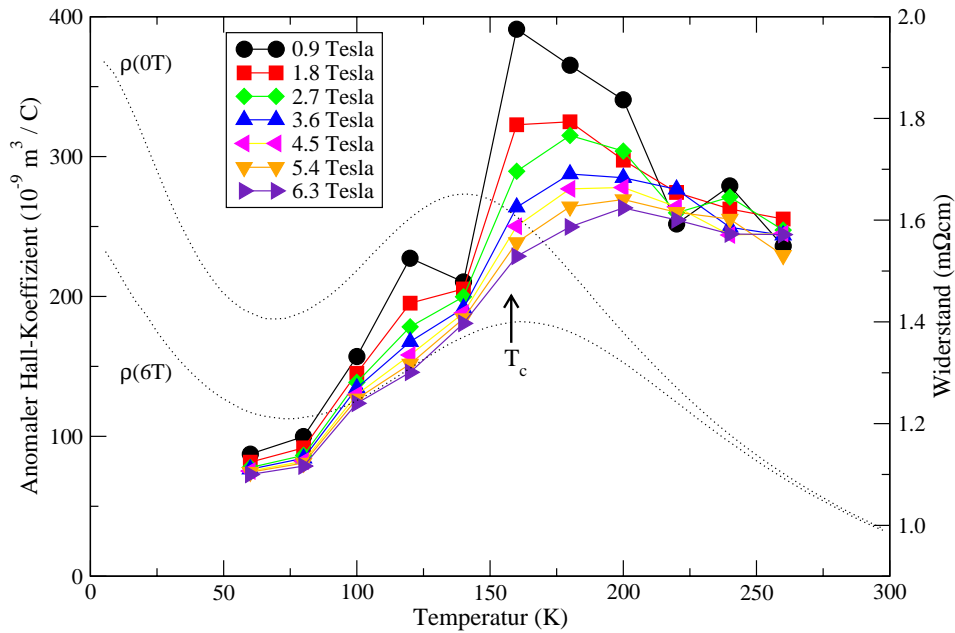


Abbildung 8.14: Anomaler Hall-Effekt von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur (linke y-Skala). Die gepunkteten Linien entsprechen dem Widerstand ohne Feld (obere Linie) und in 6 Tesla (untere Linie, für beide gilt die rechte y-Skala).

betrieben werden kann. In unserem Fall waren Messungen bis 14 Tesla möglich. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der tiefsten Temperatur (60 K) keinerlei Sättigung der Magnetisierung mit zunehmendem Magnetfeld zu erkennen ist. Diese Nicht-Sättigung ist ein charakteristisches Merkmal von Spin-Gläsern. Es ist jedoch anzumerken, dass in diesem System der Spin-Glas-Peak in der temperaturabhängigen Magnetisierung fehlt, weswegen eine Beschreibung des Systems als Cluster-Glas besser geeignet ist [122].

Der temperaturabhängige anomale Hall-Koeffizient ist für verschiedene Magnetfelder (gefüllte Symbole, linke y-Skala) in Abbildung 8.14 zusammen mit den Widerständen ohne Feld und in 6 Tesla (gepunktete Linien) dargestellt. Das Verhalten unterscheidet sich deutlich von den höherdotierten Strontium-Kobaltaten. Eine einfache Relation zum Widerstand ist nur im Bereich des metallischen Widerstandes zu erkennen. Von tiefen Temperaturen ausgehend steigt der anomale Hall-Koeffizient mit der Temperatur an. Erst nachdem der Widerstand sein Maximum durchlaufen hat, erreicht R_S sein Maximum. Dieses Maximum liegt für 0.9 Tesla leicht oberhalb von T_c und verschiebt sich mit zunehmendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen. Die Abnahme des anomalen Hall-Koeffizienten bei hohen Temperaturen wird mit zunehmendem Magnetfeld flacher. Im Vergleich zu den höherdotierten Kobaltaten ist die Magnetfeldabhängigkeit von R_S bei $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ viel stärker und im gesamten Temperaturbereich vorhanden. Diese Abhängigkeit korreliert zwar qualitativ mit dem

Magnetwiderstand aber nicht quantitativ. Während der Widerstand seine größte Abnahme unterhalb des Widerstandsmaximums bei 140 K hat, zeigt R_S seine stärkste Unterdrückung im Magnetfeld kurz oberhalb von T_c . Insgesamt weist der anomale Hall-Koeffizient, wie auch schon der Widerstand, starke Ähnlichkeiten im Temperaturverhalten und im Absolutwert mit den Kalzium-dotierten Polykristallen aus Kapitel 6 auf.

8.4 Einfluss der Berry-Phase auf den anomalen Hall-Effekt

Wie im Theorieteil besprochen, ist der Transport in den Manganaten um einiges komplizierter als in den Kobaltaten. Nach Chun et al. [38] wird aus dem Widerstandswert von $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Pb})_{1/3}\text{MnO}_3$ beim Einsetzen des kolossalen Magnetwiderstandes (ca. $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$) über die Drude-Relationen eine mittlere freie Weglänge berechnet, die die Mott-Ioffe-Regel Grenze für metallische Leitfähigkeit ($l/a > 1$) nicht erfüllt. Eine Beschreibung des Transports durch Bändermodelle ist danach nicht geeignet für die Manganate, stattdessen findet der Transport durch polaronische Leitfähigkeit statt. Dabei wird die Bewegung lokalisierter Ladungsträger durch Hüpfen zwischen verschiedenen Mangan-Ionen beschrieben. Da die Spins der Ladungsträger aufgrund der starken Hund'schen Kopplung mit der Spinkonfiguration der Rumpfspins verbunden sind, sammeln sie beim Hüpfen eine Berry-Phase auf. Diese trägt in Anwesenheit einer Spin-Bahn-Kopplung zum anomalen Hall-Effekt bei. Chun et al. [38, 39] berechneten im Rahmen des Berry-Phasen-Modells unter Beachtung der polaronischen Leitfähigkeit die Abhängigkeit des Hall-Widerstandes von der reduzierten Magnetisierung zu

$$\rho_{Hall} = \rho_{Hall}^0 \frac{m(1-m^2)^2}{(1+m^2)^2} \quad \text{mit } m = \frac{M}{M_{sat}}, \quad (8.8)$$

dabei ist $\mu_0 M_{sat}$ die Sättigungsmagnetisierung. Für $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ist in Abbildung 8.15 der Hall-Widerstand in Abhängigkeit von der reduzierten Magnetisierung m gezeigt. Die eingezeichnete Linie, die Gleichung 8.8 entspricht, beschreibt die Messpunkte über einen weiten Temperaturbereich. Die Temperatur nimmt auf der x -Skala mit zunehmender Magnetisierung ab. Bei hohen Temperaturen zeigt sich ein starker linearer Anstieg mit der Magnetisierung. Der Hall-Widerstand hat bei $m \approx 0.35$ ein Maximum und nimmt danach ab, wobei der Fit die Messpunkte in diesem Bereich nicht mehr so gut beschreibt.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Kobaltate ist die Gitterkonstante $a \approx 3.8 \text{ \AA}$ und die mittlere freie Weglänge $l \geq 9.4 \text{ \AA}$ (für $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ bei 300 K aus Tabelle 7.3 auf Seite 87). Damit wird die Mott-Ioffe-Regel Grenze für metallische Leitfähigkeit $l/a \approx 2.5 > 1$ erfüllt. Um den Einfluss der Berry-Phase auf unsere Da-

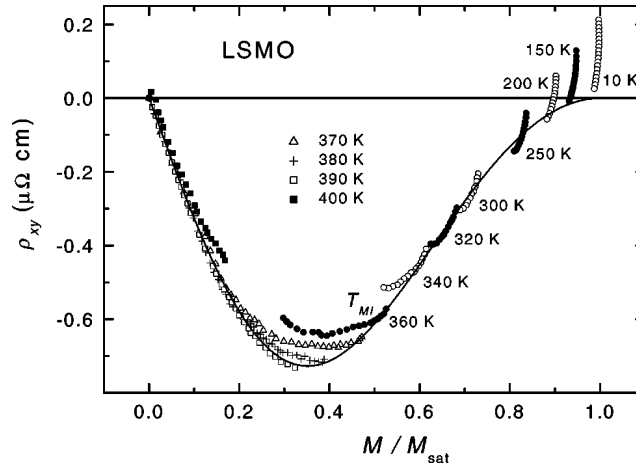


Abbildung 8.15: Hall-Widerstand $\rho_{xy} = \rho_{Hall}$ von $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ als Funktion der reduzierten Magnetisierung m . Die Punkte entsprechen den Messdaten, die Linie ist ein Fit nach Gleichung 8.8 mit $\rho_{Hall}^0 = -3.4 \mu\Omega\text{cm}$ (aus [39]).

ten zu vergleichen, ist in Abbildung 8.16 für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (von oben nach unten: $x=0.30, 0.25, 0.18$) ebenfalls der gemessene Hall-Widerstand ρ_{Hall} gegen die reduzierte Magnetisierung aufgetragen. Der Hall-Widerstand ist dabei immer positiv. Von links ($\mu_0 M \ll \mu_0 M_{sat}$) nach rechts ($\mu_0 M \approx \mu_0 M_{sat}$) nimmt die Temperatur ab und für die jeweilige Dotierung ist die Übergangstemperatur T_c gekennzeichnet. Bei konstanter Temperatur nehmen im Feld der Hallwiderstand ρ_{Hall} und die Magnetisierung $\mu_0 M$ zu. Beginnend bei $m=0$ steigt der Hall-Widerstand fast linear mit der Magnetisierung an, krümmt dann nach rechts und erreicht ein Maximum. Jenseits des Maximums behält der Hall-Widerstand seine Linkskrümmung bei und fällt stark ab. Dieses Verhalten wird durch den Fit von Gleichung 8.8 an die Messdaten (alle Felder) nur schlecht wiedergegeben. Die Fitparameter finden sich in Tabelle 8.2. Die gefitteten Sättigungsmagnetisierungen M_{sat}^{fit} liegen weit über den experimentell bestimmten M_{sat}^{exp} . Ein Fit durch Gleichung 8.8 mit M_{sat}^{exp} an die Messdaten ergibt eine noch schlechtere Beschreibung. Die Stelle des Maximums, das schon bei frei laufendem M_{sat}^{fit} zu weit links vom experimentell beobachtbaren Maximum liegt, würde mit dem experimentellen M_{sat}^{exp} noch weiter nach links verschoben. Auch zeigt der Verlauf für große m -Werte bei den experimentellen Daten einen viel steileren Abfall, dem der berechnete Verlauf nicht folgen kann. Dieser wechselt oberhalb des Maximums von rechts- nach linkskrümmend und nähert sich mit einer viel geringeren Steigung der Null. Ein Fit an die einzelnen Magnetfelddatensätze verfehlt die Messwerte genauso wie die gezeigten Fits.

Bei kleinen m Werten wird die Anfangssteigung des Hall-Widerstandes einigermaßen korrekt beschrieben. Für $m \rightarrow 0$ können in Gleichung 8.8 die m^2 -Terme ver-

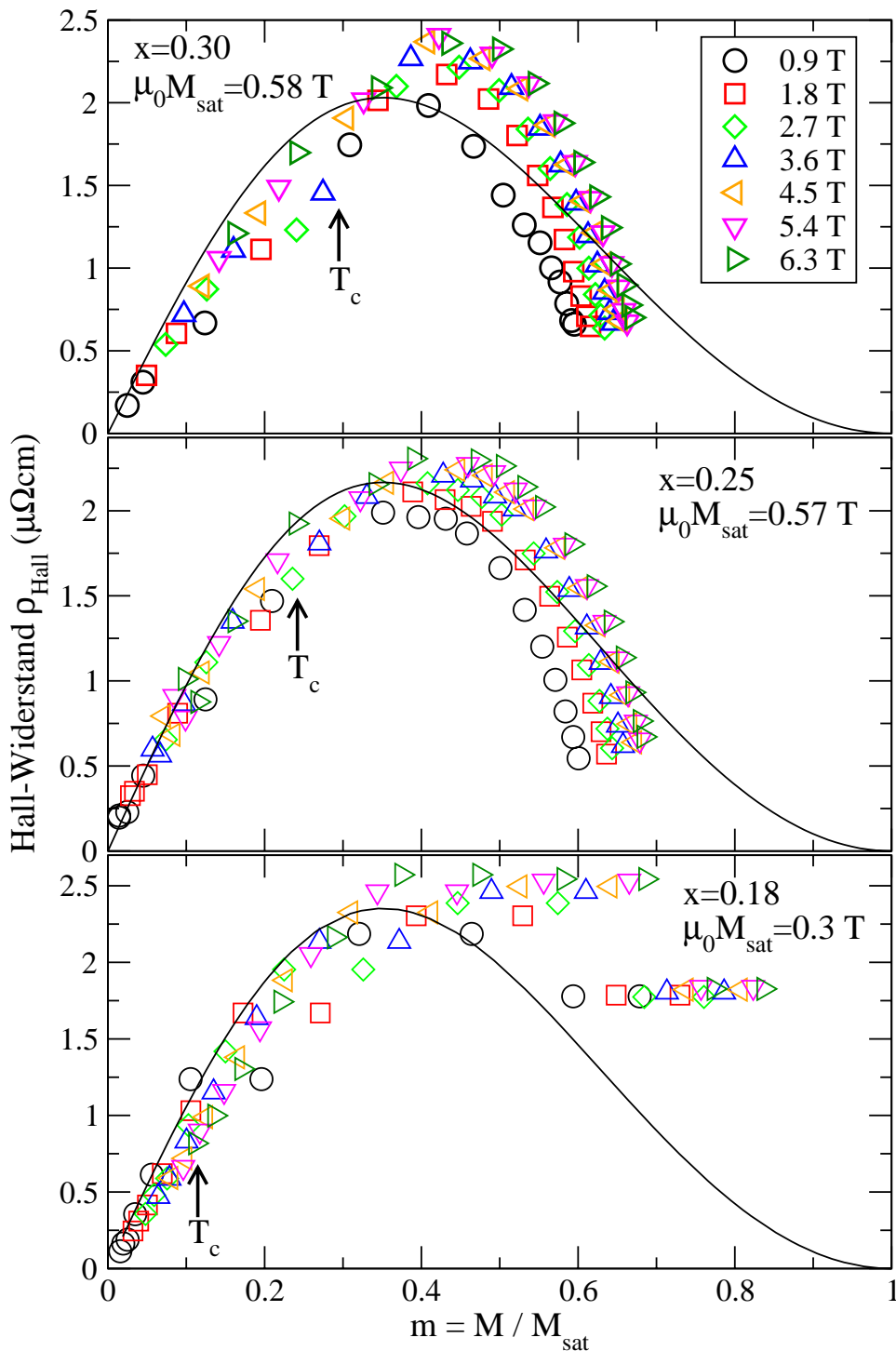


Abbildung 8.16: Hall-Widerstand von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (von oben nach unten: $x=0.30$, 0.25 , 0.18) in Abhängigkeit von der normierten Magnetisierung für Magnetfelder von 0.9 bis 6.3 Tesla. Die Fitlinien entsprechen der Gleichung 8.8 mit den im Text genannten Parametern.

	x=0.30	x=0.25	x=0.18
$\rho_{Hall}^0 (\mu\Omega cm)$	9.5	9.5	11
$\mu_0 M_{sat}^{fit} (Tesla)$	0.57	0.58	0.3
$\mu_0 M_{sat}^{exp} (Tesla)$	0.38	0.35	0.25
$R_S = \frac{\rho_{Hall}^0}{\mu_0 M_{sat}^{fit}} \left(10^{-9} \frac{m^3}{C} \right)$	166	164	366

Tabelle 8.2: Fitparameter von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ für die Anpassung von Gleichung 8.8 an die Messungen in Abbildung 8.16.

nachlässigt werden und näherungsweise ergibt sich

$$\rho_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}^0}{\mu_0 M_{sat}^{fit}} \cdot \mu_0 M = R_S \cdot \mu_0 M, \quad (8.9)$$

was wieder der Beschreibung durch die klassische Theorie entspricht. Die aus dieser Gleichung berechneten Werte für den anomalen Hall-Koeffizienten entsprechen in etwa den gemessenen Werten für hohe Temperaturen ($T > T_c$). In diesem Temperaturbereich wird die Änderung des Hall-Widerstandes nach der klassischen Theorie von der im Vergleich zum Widerstand starken Änderung der Magnetisierung bestimmt, sowohl in der Temperatur- als auch in der Magnetfeldabhängigkeit. Unterhalb von T_c (große m -Werte) ist die Änderung der Magnetisierung nicht mehr so stark und die gezeigte Abhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten vom Widerstand macht sich zusätzlich bemerkbar.

Im Vergleich mit den Manganaten zeigen sich nicht nur in der Erfüllung von Gleichung 8.8 Unterschiede. Obwohl der Widerstandsverlauf von Strontium-dotierten Manganaten dem für die höherdotierten Kobaltate entspricht und einen großen Restwiderstand (ca. $40 \mu\Omega cm$ [175]) hat, zeigen sich im anomalen Hall-Effekt Unterschiede. Bei den Manganaten verschwindet der Beitrag des anomalen Hall-Effektes zum Hall-Widerstand bei tiefen Temperaturen, so dass nur noch eine Ursprungsgerade aufgrund des Lorentz-Beitrags vorhanden ist [39]. Normaler und anomaler Hall-Effekt haben unterschiedliches Vorzeichen. In den Kobaltaten dominiert bei tiefen Temperaturen der anomale Hall-Effekt, der ebenso wie der normale Hall-Effekt positiv ist. Dies könnte an der viel stärkeren Hund'schen Kopplung in den Manganaten liegen, die bei tiefen Temperaturen den Spin-Freiheitsgrad quencht. Damit wird die für den anomalen Hall-Effekt benötigte Spin-Flip-Streuung verhindert. Der in dieser Arbeit gezeigte Zusammenhang zwischen dem Widerstand und dem anomalen Hall-Effekt in den Kobaltaten ist in den Manganaten umstritten [31, 87, 91, 93]. Die in diesem Abschnitt untersuchte dominierende Abhängigkeit des Hall-Widerstandes von der Magnetisierung, die für die Manganate gute Ergebnisse zeigt [39], ist für die Kobaltate nicht erfüllt. Dies kann

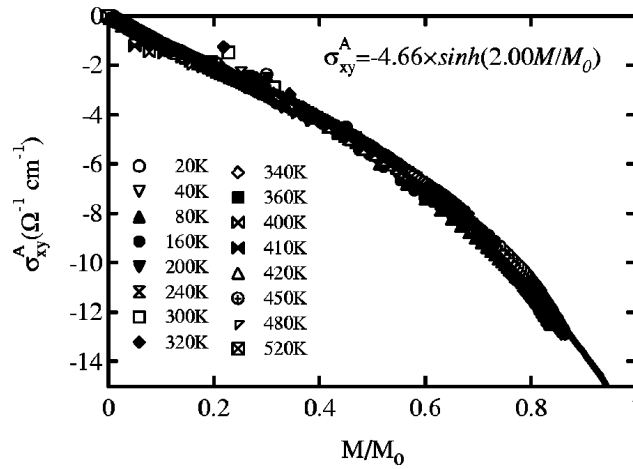


Abbildung 8.17: Hall-Leitfähigkeit als Funktion der reduzierten Magnetisierung von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (aus [143]).

bedeuten, dass der Einfluss einer Berry-Phase, die in den Manganaten eine Rolle beim anomalen Hall-Effekt spielen könnte, in den Kobaltaten vernachlässigt werden kann.

8.5 Hall-Leitfähigkeit

Im Folgenden wollen wir die bisher gefundenen Ergebnisse über den Hall-Effekt von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit den anderen im Kapitel über den Widerstand erwähnten Substanzen vergleichen, beginnend mit $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Während in dünnen Filmen der Einfluss des anomalen Hall-Effektes auf den Hall-Widerstand mit abnehmender Temperatur verschwindet [142], zeigen Einkristallmessungen an $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ einen endlichen anomalen Hall-Effekt $R_S \approx 12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ bei tiefen Temperaturen [143, 147]. Dies ist konsistent mit unseren Ergebnissen. Zusätzlich betrachten Yanagihara et al. [143] neben dem Hall-Widerstand auch die Hall-Leitfähigkeit σ_{Hall} . Diese ist mit dem Hall-Widerstand über

$$\sigma_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{\rho^2 + \rho_{Hall}^2} \quad (8.10)$$

verknüpft. Dabei ist ρ der Widerstand [176]. Yanagihara et al. nehmen $\rho_{Hall}^2 \ll \rho^2$ an und zeigen die Hall-Leitfähigkeit

$$\sigma_{Hall} = -\frac{\rho_{Hall}}{\rho^2} \approx A_\sigma \cdot \sinh\left(B_\sigma \cdot \frac{M}{M_{sat}}\right) \quad (8.11)$$

als Funktion der reduzierten Magnetisierung ($\mu_0 M_0 = \mu_0 M_{sat}$), zu sehen in Abbildung 8.18. Die physikalische Bedeutung der sinh-Abhängigkeit ist unklar, Yanagihara et al. geben dafür keine Erklärung. Für die in dieser Arbeit untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

x	0.25	0.30
A_σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	-26	-11
$\frac{B_\sigma}{M_{\text{sat}}}$ ($\frac{1}{\text{Tesla}}$)	3	6.5

Tabelle 8.3: Fitparameter zu Anpassung von Gleichung 8.11 an die Messpunkte in Abbildung 8.18.

Einkristalle wurde ebenfalls die Hall-Leitfähigkeit nach Gleichung 8.11 berechnet. Wie in Abbildung 8.18 zu sehen ist, erfüllen die $x=0.30$ und $x=0.25$ Dotierung den Zusammenhang nach Gleichung 8.11, während $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ nur oberhalb von $T_c(x=0.18)=158$ K eine lineare Abhängigkeit zeigt. Die Abhängigkeit der Hall-Leitfähigkeit σ_{xy} von der Magnetisierung kann aufgrund der bisherigen Ergebnisse leicht nachvollzogen werden. Für die untersuchten Kobaltate und auch für Sr_2FeMo_6 ist der anomale Hall-Koeffizient abhängig vom Widerstand. Aus der Definition der Hall-Leitfähigkeit ergibt sich dann

$$\sigma_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{\rho^2} = \frac{R_S \cdot \mu_0 M}{\rho^2} \propto \frac{\rho \cdot \mu_0 M}{\rho^2} = \frac{\mu_0 \cdot M}{\rho}. \quad (8.12)$$

Dies ergibt einen Beitrag der Magnetisierung zur Hall-Leitfähigkeit. Andererseits gilt für die Entwicklung des sinh:

$$\sinh(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!}. \quad (8.13)$$

Diese Funktion ist in erster Näherung linear in x . Da sich in der Nähe von T_c der Widerstand im Vergleich zur Magnetisierung nur wenig ändert, kann er als Funktion der Temperatur vernachlässigt werden. Im vorangegangenen Kapitel wurde zudem gezeigt, dass der Magnetwiderstand eine Funktion der Magnetisierung ist, was zusammen die lineare Beschreibung von σ_{Hall} durch $\mu_0 M(B, T)$ verständlich macht. Bei tieferen Temperaturen nähert sich die Magnetisierung ihrer Sättigungsmagnetisierung, ihre Änderung ist demnach eher klein, so dass die Änderung des Widerstandes berücksichtigt werden muss. Da der Widerstand mit abnehmender Temperatur kleiner wird, ergibt sich eine leichte Linkskrümmung in der Hall-Leitfähigkeit.

Insgesamt weisen unsere Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ für $x=0.25$ und $x=0.30$ starke Ähnlichkeiten in der Beschreibung der Hall-Leitfähigkeit und des Widerstandes mit Sr_2FeMo_6 [143] auf. Auch die Widerstandsabhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten und die Existenz eines endlichen R_S^0 bei tiefen Temperaturen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Auch in den unterschiedlichen Pyrochlor-Verbindungen $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [144], $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [177] und $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [178, 179] existiert ein R_S^0 bei tiefen Temperaturen, dabei weisen die Sm- und Gd-Systeme ein vergleich-

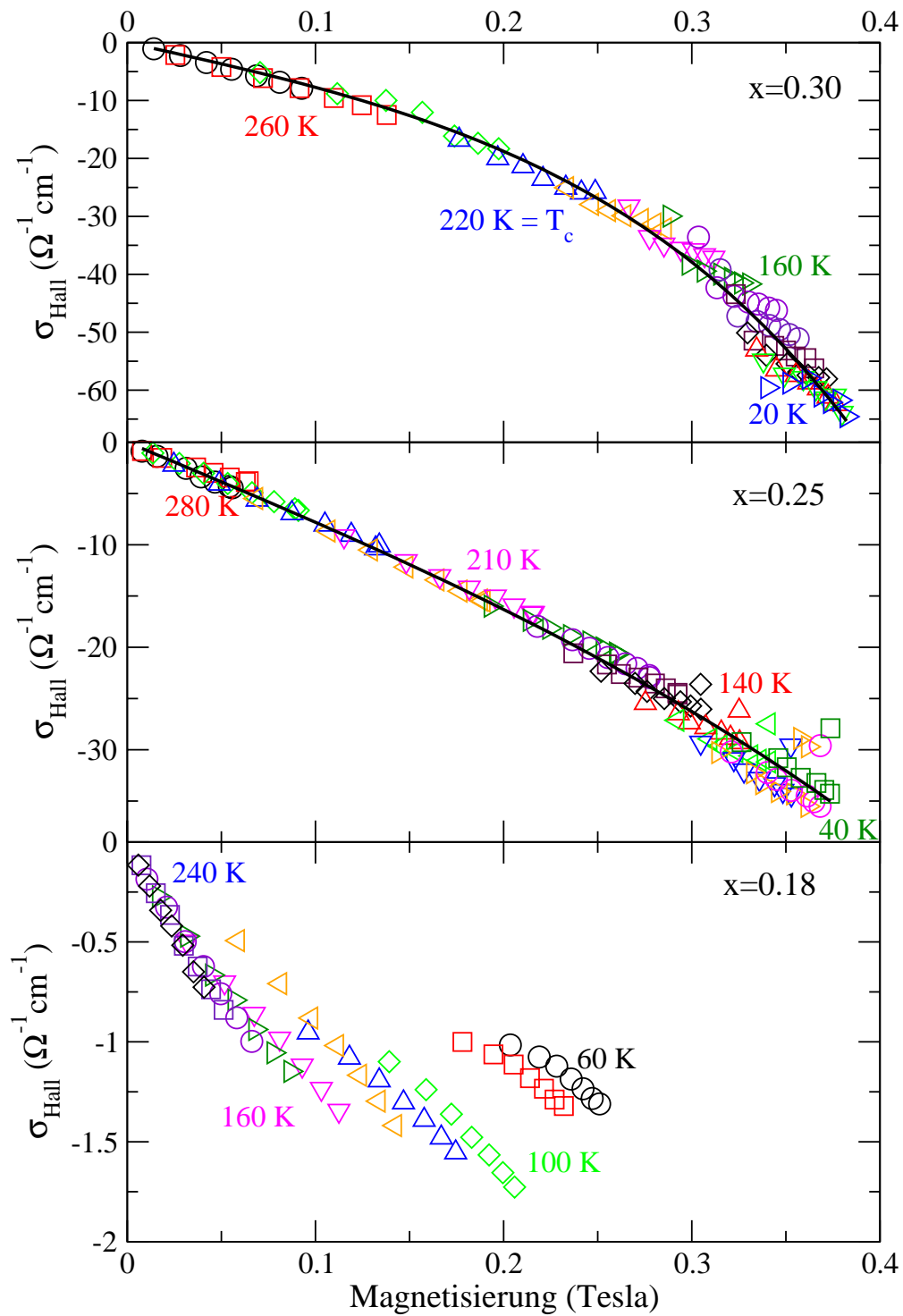


Abbildung 8.18: Hall-Leitfähigkeit $\sigma_{xy} = \sigma_{\text{Hall}}$ in Abhängigkeit von der Magnetisierung für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, von oben nach unten $x=0.30$, 0.25 und 0.18 . Die eingezeichneten Linien für $x=0.25$ und $x=0.30$ sind Fits nach Gleichung 8.11.

bares Restwiderstandsverhältnis $RRR \approx 4$ auf. In den ferromagnetischen Metallen Eisen, Kobalt und Nickel, in CrO_2 ($RRR \approx 80$) [180] oder in SrRuO_3 ($RRR \approx 90$) [181] verschwindet der anomale Hall-Effekt bei tiefen Temperaturen. Die letztgenannte Substanz zeigt im Vergleich zu den hier genannten Substanzen einen noch außergewöhnlicheren anomalen Hall-Effekt [181–184].

Für den elektrischen Transport in den Kobaltaten bedeuten diese Ergebnisse, dass das Bild eines Band-Ferromagneten gegenüber dem Doppelaustausch-Modell bevorzugt wird. In den Manganaten verschwindet der anomale Hall-Koeffizient trotz vergleichbaren Restwiderstandsverhältnisses. Dies liegt an der starken Hund'schen Kopplung, die den Spin-Freiheitsgrad quencht. Der endliche anomale Hall-Koeffizient in den dotierten Kobaltaten legt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem Widerstandskapitel einen Transport im Bänder-Modell nahe. Zwar wird in den Pyrochloren die Existenz von R_S bei tiefen Temperaturen aufgrund eines Beitrags endlicher Spin-Chiralität für möglich gehalten [96], da in den Kobaltaten die Abhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten vom Widerstand bis zu tiefen Temperaturen nachgewiesen wurde, scheint dies hier eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Aufgrund der aus der normalen Hall-Konstanten folgenden hohen Ladungsträgerzahl, kann ein Zwei- oder Mehr-Band-Modell zur Beschreibung in Frage kommen.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des elektrischen Transports in dotierten Kobaltaten mit den Dotierungionen Strontium und Kalzium in einem Dotierungsbereich $x \geq 0.18$. Zur Verfügung standen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Einkristalle und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Polykristalle. Die Ergebnisse sollen im Folgenden zusammengefasst werden.

Die Untersuchungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit $x=0.25$ und $x=0.30$ zeigen metallisches und ferromagnetisches Verhalten. Die Systeme sind aber weder gute Ferromagnete (sie zeigen einen breiten Übergang und bei tiefen Temperaturen keine echte Sättigungsmagnetisierung) noch gute Metalle (das Restwiderstandsverhältnis liegt nur bei 3-4). In einem ferromagnetischen Metall werden folgende Effekte erwartet:

- T^2 -Verhalten des Widerstandes unterhalb von T_c [57, 59],
- divergenzartiges Verhalten der Ableitung des Widerstandes bei T_c [157],
- Skalierung des Magnetwiderstandes mit dem Quadrat der Magnetisierung für $M \ll M_{sat}$ [161],
- anomaler Hall-Effekt [4].

Alle Effekte wurden in dieser Arbeit in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit $x=0.25$ und $x=0.30$ experimentell nachgewiesen. Im Detail zeigten sich Unterschiede zu den ferromagnetischen Metallen Eisen, Kobalt oder Nickel. Das Verhalten der dotierten Kobaltate ähnelt vielmehr dem halb-metallischer Ferromagnete wie z.B. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Das T^2 -Verhalten des Widerstandes wird in einem weiten Temperaturbereich unterhalb von T_c beobachtet (Abbildung 7.5 auf Seite 83). In der Nähe von T_c dominieren magnetische Fluktuationen den Widerstand, was zu einem Peak in der Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur führt. Dies wird in den ferromagnetischen Metallen wie die Anomalie der spezifischen Wärme bei T_c beschrieben, allerdings in einem viel kleineren Temperaturbereich um T_c herum. Dass die Ableitung des Widerstandes in

den Kobaltaten in einem viel größeren Temperaturbereich durch die Theorie von Fisher und Langer [157] beschrieben werden kann, mag am Einfluss des Doppelaustausches liegen, der zu einem wesentlich größeren Magnetwiderstand führt. Weitere Aufschlüsse erwarten wir in Zukunft aus der Messung der spezifischen Wärme, um den Peak in der Ableitung des Widerstandes und den Koeffizienten A_2 des T^2 -Verhaltens besser verstehen zu können. Das hier gefundene Widerstandsverhalten ist gut vergleichbar mit dem von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [143, 147, 154], für das ein halb-metallischer Zustand diskutiert wird [185].

Der Magnetwiderstand $\Delta\rho/\rho$ zeigt oberhalb von T_c eine Proportionalität zum Quadrat der Magnetisierung $(\mu_0 M)^2$ (Abbildung 7.15 auf Seite 95). Der Proportionalitätsfaktor C ist temperaturunabhängig und stimmt mit dem Ergebnis von Yamaguchi et al. [160] überein. Er folgt der von Majumdar und Littlewood vorgeschlagenen universellen Relation $C \approx n^{-2/3}$ [161]. Unterhalb von T_c gilt für hohe Felder weiterhin $\Delta\rho/\rho \propto (\mu_0 M)^2$, der Proportionalitätsfaktor C ist dann aber temperaturabhängig und wird von der spontanen Magnetisierung bestimmt.

Der anomale Hall-Effekt folgt im Wesentlichen dem durch die klassischen Theorien [6–8] beschriebenen Verhalten. Für beide Dotierungen wurde ein Zusammenhang zwischen dem anomalen Hall-Koeffizienten und dem Widerstand nachgewiesen, sowohl als Funktion der Temperatur als auch des Magnetfeldes. Dabei dominiert bei $x=0.30$ der skew scattering Term (linear im Widerstand), während für $x=0.25$ der side jump einen äquivalenten Beitrag zum anomalen Hall-Koeffizienten liefert ($\sim \rho^2$). Im Absolutwert ist R_S viel größer als bei den klassischen ferromagnetischen Metallen (Eisen, Kobalt und Nickel) und passt sehr gut zu $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [143]. Ungewöhnlich ist die Existenz eines endlichen anomalen Hall-Koeffizienten R_S^0 bei tiefen Temperaturen, der auch in den Pyrochloren [144, 177, 178] und in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [143, 147] existiert. Für einige dieser Systeme wird als Ursache von R_S^0 eine endliche Spin-Chiralität und damit der Einfluss einer Berry-Phase auf den anomalen Hall-Effekt diskutiert [96]. Dies wird von der Theorie für ferromagnetische Metalle nicht vorhergesagt. Da die Abhängigkeit des anomalen Hall-Koeffizienten vom Widerstand im gesamten Temperaturbereich nachgewiesen wurde, könnte R_S^0 auf den großen Restwiderstand in den Kobaltaten und den oben genannten Systemen zurückzuführen sein. Die Abschätzung der normalen Hall-Konstante ergibt jeweils eine Ladungsträgerdichte, die weit oberhalb der durch Dotierung induzierten Ladungsträgerdichte liegt. So ein Ergebnis deutet üblicherweise darauf hin, daß der Transport in einem Zwei-Band-Modell beschrieben werden kann.

Im Vergleich mit den Manganaten vergleichbarer Dotierung zeigen sich deutliche Unterschiede im elektrischen Transport. Der Doppelaustausch hat in den Kobaltaten einen viel kleineren Einfluss, was durch verschiedene experimentelle Ergebnisse be-

legbar ist. Im Widerstand zeigt sich unterhalb von T_c in einem weiten Temperaturbereich ein T^2 -Verhalten, wie es für ferromagnetische Metalle erwartet wird. Doppelaustauschbeiträge zum Widerstand, die in den Manganaten zusätzlich mit $T^{9/2}$ zum Widerstand beitragen und zu einem Temperaturverhalten höherer Potenz führen [84], spielen keine Rolle. Dies passt zu einem viel kleineren Magnetwiderstand bei T_c in den Kobaltaten. Oberhalb von T_c zeigen die Strontium-dotierten Kobaltate metallische Leitfähigkeit, was auf eine stärkere Delokalisierung der Leitungselektronen hinweist. In den Manganaten kann in Abhängigkeit vom Dotierungsion in diesem Temperaturbereich der elektrische Transport durch polaronisches Hüpfen getragen werden [80]. Ob so ein Verhalten in Kalzium-dotierten Kobaltaten vorliegt, kann nicht beantwortet werden, da die Polykristallinität der untersuchten Substanzen den Transport stark beeinflusst. Die Größe des Parameters C , der die Abhängigkeit des Magnetwiderstandes von der Magnetisierung beschreibt, ist in den Manganaten ein Maß für die Hund'sche Kopplung [159]. Bei gleicher Dotierung liegen die in dieser Arbeit bestimmten C -Werte weit unterhalb der C -Werte für die Manganate. Mit Hilfe der Energieschemata von Sugano et al. [117] wurde für Co^{3+} -Ionen im Kristallfeld eine Hund'sche Kopplungsenergie abgeschätzt, die nur halb so groß ist wie bei Mn^{3+} . Der anomale Hall-Effekt existiert in den Kobaltaten auch bei tiefen Temperaturen, während er in den Manganaten verschwindet weil die große Hund'sche Kopplung den Spin-Freiheitsgrad quencht [93]. Die für die Manganate gefundene Magnetisierungsabhängigkeit des anomalen Hall-Effekts aufgrund einer Berry-Phase [39] beschreibt das Verhalten der Kobaltate nur für $M \ll M_{sat}$. In diesem Magnetisierungsbereich wird so ein Verhalten aber auch von der klassischen Theorie beschrieben.

Das an der Grenze zwischen Spin-Glas-Phase und Ferromagnetismus liegende $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ unterscheidet sich im elektrischen Transport stark von den höherdotierten Strontium-Kobaltaten und zeigt mehr Gemeinsamkeiten mit den $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Polykristallen. Diese zeigen sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen halbleitendes Verhalten. Nur in einem schmalen Temperaturbereich unterhalb T_c existiert metallische Leitfähigkeit. Dort könnte eine T^2 -Abhängigkeit des Widerstandes vorliegen. Das Verhalten des Widerstandes von $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ in Temperatur und Magnetfeld kann durch metallische Leitfähigkeit innerhalb der Cluster und Tunnelleitfähigkeit zwischen den Clustern erklärt werden. Entsprechend dem hohen Widerstand findet sich ein sehr großer anomaler Hall-Koeffizient, für dessen Temperaturabhängigkeit aber keine Relation zum Widerstandsverhalten existiert. Dagegen findet sich eine solche Relation in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CoO}_3$ im Temperaturbereich oberhalb 100 K (Abbildung 6.10 auf Seite 74). Während der anomale Hall-Koeffizient unterhalb von 100 K mit der Temperatur abnimmt, steigt der Widerstand an und zeigt einen positiven Magnetwiderstand. Dieser Unterschied bedeutet, dass der Anstieg des Widerstandes kein

Effekt einer erhöhten Streuung sein kann, da sich so ein Verhalten auch im anomalen Hall-Koeffizienten bemerkbar machen müsste. Vielmehr scheint es sich um Lokalisierungseffekte der Ladungsträger an den Korngrenzen zu handeln. Warum dies aber einen positiven Magnetwiderstand zeigt, bleibt unverstanden.

Anhang A

Messungen an supraleitenden Systemen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an supraleitenden Systemen wurden im Laufe dieser Doktorarbeit durchgeführt. Sie sind thematisch nicht mit dem bisher behandelten Kobaltat verwandt. Da die meisten der erzielten Ergebnisse schon aus der Literatur bekannt waren, werden sie an dieser Stelle nur kurz aufgeführt für den Fall, dass zu einem späteren Zeitpunkt Arbeiten auf diesem Gebiet wieder aufgenommen werden sollen.

Im Unterschied zu Typ-I Supraleitern ist es für Typ-II Supraleiter im gemischten Zustand ($H_{c1} < H < H_{c2}$) energetisch günstiger, ein äußeres Magnetfeld nicht mehr komplett aus ihrem Inneren zu verdrängen, sondern einen Teil des Feldes eindringen zu lassen. Dabei bemüht sich der Supraleiter, möglichst viele Supraleiter-Normalleiter-Grenzflächen zu erzeugen. Es entstehen einzelne Flussschläuche, die jeweils ein Flussquant $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ beinhalten. Werden diese Flussschläuche einem Transportstrom j ausgesetzt, so erfahren sie die Magnuskraft. Ihre Wirkung auf die Flussschläuche ähnelt der Lorentz-Kraft

$$\mathbf{F} = \frac{1}{c} \mathbf{j} \times \mathbf{B}. \quad (\text{A.1})$$

Aufgrund dieser Magnuskraft werden die Flussschläuche beschleunigt. Diese Bewegung mit der Geschwindigkeit \mathbf{v}_L induziert ein elektrisches Feld

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \mathbf{v}_L \times \mathbf{B}, \quad (\text{A.2})$$

welches parallel zum Transportstrom ist und zum so genannten *flux flow* (Flussfließen) Widerstand führt. Gleichzeitig führt eine Bewegung des Flussschlauches in Richtung des Transportstroms zu einem elektrischen Hall-Feld. Aus diesem Grund ist der Hall-Effekt eine gute Messgröße, um die Flussschlauchdynamik zu untersuchen.

Die wohl bedeutendste physikalische Entdeckung bei der Untersuchung des Hall-Effektes von Hochtemperatur-Supraleitern ist der (auch mehrfache) Vorzeichenwechsel des Hall-Widerstandes im gemischten Zustand, der sich bei diesen Systemen aufgrund des niedrigen H_{c1} über einen weiten Temperaturbereich unterhalb T_c erstreckt. Dies würde nach der Theorie für das einfache Metall einen Wechsel der Ladungsträger (vom Elektron zum Loch oder umgekehrt) bedeuten. Dieser Effekt ist bis heute, wie die gesamte Theorie der Hochtemperatur-Supraleiter, nicht verstanden.

Von weiterem Interesse ist das Wechselspiel von Magnetismus und Supraleitung zum besseren Verständnis der Theorie, die der Supraleitung zugrunde liegt. Für die klassischen Typ II Supraleiter wird eine Koexistenz von Ferromagnetismus und Supraleitung ausgeschlossen, da die elektromagnetische Wechselwirkung und die Austauschkopplung die Cooper-Paare, die die Supraleitung tragen, aufbrechen. Denn die Entartung der das Cooper-Paar bildenden Ladungsträger bezüglich ihres Spins wird aufgehoben. Bei den Hochtemperatur-Supraleitern auf Basis von CuO_2 -Ebenen existieren aber Systeme, bei denen gleichzeitig Supraleitung und Ferromagnetismus existiert. Im weiteren Verlauf wird eines dieser Systeme untersucht. Insgesamt werden in diesem Anhang *drei* supraleitende Systeme behandelt:

- $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ ist ein quasi zwei-dimensionaler s-Wellen Supraleiter mit schwacher Kopplung im sogenannten *dirty limit* und wird als Modellsystem zum Studium der Flusschlauchdynamik untersucht. Als überhaupt erstes in dieser Arbeit untersuchtes System bestätigten die Ergebnisse das tadellose Funktionieren der aufgebauten Messapparatur.
- $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist die unmagnetische Muttersubstanz der Seltenen-Erd dotierten Borkarbide $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ (RE=Dy, Ho, Er, Tm, etc.), in denen sich der Einfluss des Magnetismus auf die Supraleitung studieren lässt. Unsere Messungen konnten die Ergebnisse anderer Gruppen an dieser Substanz bestätigen und dienen als Referenz für zukünftige Messungen an den Seltenen-Erd Borkarbid.
- $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ist der erste Kupratsupraleiter, in dem Supraleitung in den CuO_2 -Ebenen und Ferromagnetismus in den RuO_2 -Ebenen gleichzeitig existieren. Trotz der sehr empfindlichen Polykristalle konnten die Ergebnisse anderer Gruppen bestätigt werden, weiterführende Aussagen sind jedoch erst möglich, wenn Kristalle höherer Qualität und Stabilität vorliegen.

A.1 $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$

Ein dünner $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ -Film wurde uns von Professor Kes vom Kamerlingh Onnes Laboratorium der Universität Leiden zur Verfügung gestellt. Die Präparation dieser und

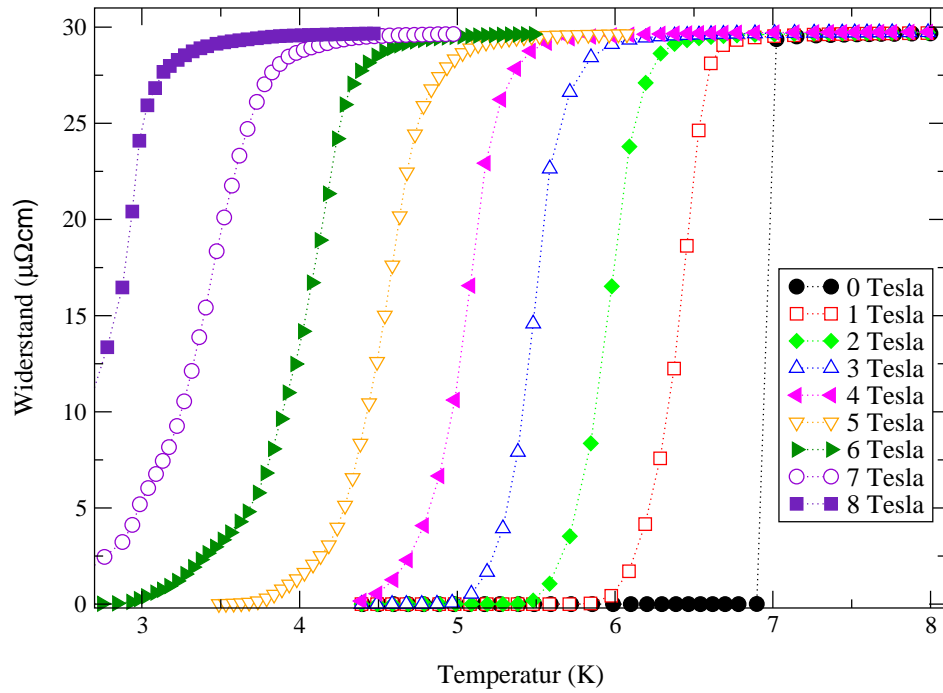


Abbildung A.1: Temperaturabhängiger Widerstand von $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ unterhalb von T_c für verschiedene Magnetfelder.

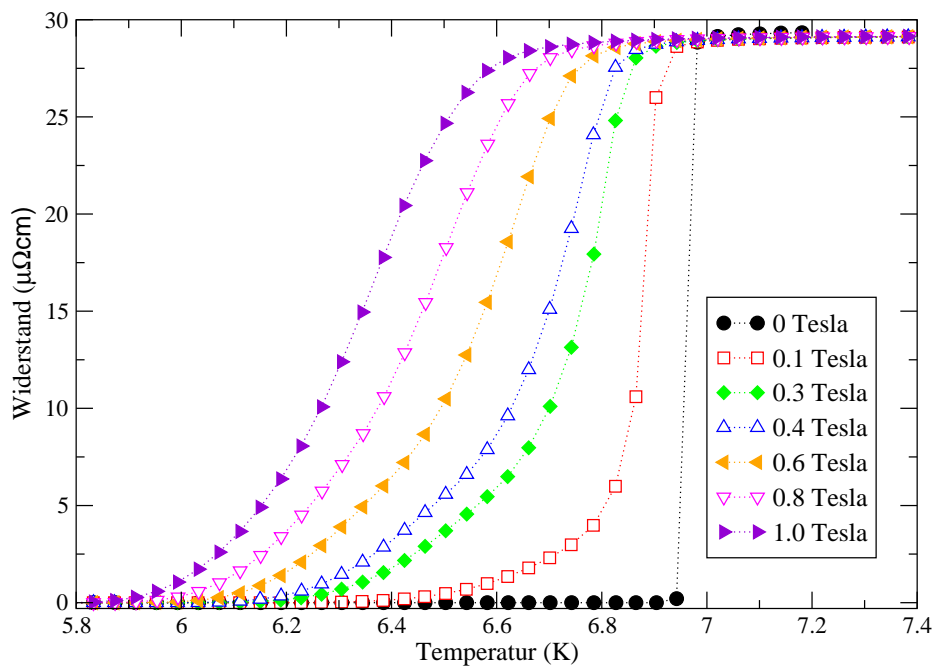


Abbildung A.2: Temperaturabhängiger Widerstand von $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ unterhalb von T_c in kleinen Magnetfeldern.

ähnlicher Verbindungen ist in [186, 187] beschrieben. Der Film hatte eine Dicke von 100 nm und war 200 μm breit. Die Verbindung $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ ist ein amorpher Typ II Supraleiter mit einer London'schen Eindringtiefe $\lambda = 7700 \text{ \AA}$ und einer Kohärenzlänge $\xi = 55 \text{ \AA}$ ($\kappa \approx 140$) [188]. Da der Film sehr viel dünner als die Eindringtiefe ist, kann er als ein zwei-dimensionales System behandelt werden. $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ ist ein s-Wellen Supraleiter mit schwacher Kopplung im sogenannten *dirty limit* und wird als Modellsystem zum Studium der Flussschlauchdynamik und als Referenzsystem für die Hochtemperatur-Supraleiter untersucht [189].

Die Abbildungen A.1 und A.2 zeigen den Widerstand von $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder. Ohne Magnetfeld erkennt man gut den scharfen Übergang bei $T_c=7 \text{ K}$. Schon für das kleinste angelegte Magnetfeld von 0.1 Tesla erkennt man eine ausgeprägte Fußstruktur, während die Onset-Temperatur des Übergangs nur sehr wenig verschoben wird. Diese Fußstruktur ist auf die durch das äußere Magnetfeld induzierten Flussschläuche zurückzuführen. Schon bei kleinen Strömen und niedrigen Temperaturen können sich die Flussschläuche wegen des schwachen Pinnings bewegen, wodurch eine Spannung erzeugt wird. Durch Erhöhung des Magnetfeldes werden weitere Flussschläuche induziert und entsprechend erniedrigt sich mit wachsendem Feld die Temperatur, bei der eine Spannung aufgrund der Flussschlauchbewegung auftritt. Gleichzeitig verschiebt sich mit dem wachsenden Feld die Supraleitungs-Onset-Temperatur hin zu niedrigeren Temperaturen und die Kurve verrundet. Aus diesen Widerstandskurven lässt sich das kritische Feld $H_c(T)$ bestimmen durch die Schnittpunkte einer zur Temperaturskala parallelen Geraden, die einen Bruchteil des normalleitenden Widerstandes $\rho_{normal}(T > T_c)$ darstellt. Dieser Bruchteil beträgt typischerweise 99 % oder 50 %, um den Einfluss der Flussschlauchbewegung auszuschließen. Die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes ist in Abbildung A.3 zusammen mit zwei Anpassungen aus der Theorie der Typ II Supraleiter zu sehen. Die Anpassung an die H_c des 99 % Kriteriums erfolgte mit der für Supraleiter empirisch gefundenen Formel [190]

$$H_c(T) = H_c(T = 0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.3})$$

Dabei ergibt als Anpassungsparameter $H_c(T = 0) \approx 11 \text{ Tesla}$. Aus diesem Wert lässt sich über

$$H_{c2} \approx \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (\text{A.4})$$

die Kohärenzlänge $\xi \approx 4.7 \text{ nm} = 47 \text{ \AA}$ bestimmen, was recht gut mit dem oben erwähnten Literaturwert $\xi = 55 \text{ \AA}$ aus [188] zusammenpasst. Die H_c Kurve für das 50 % Kriterium hingegen zeigt deutlich einen linearen Verlauf. Dies bedeutet, dass

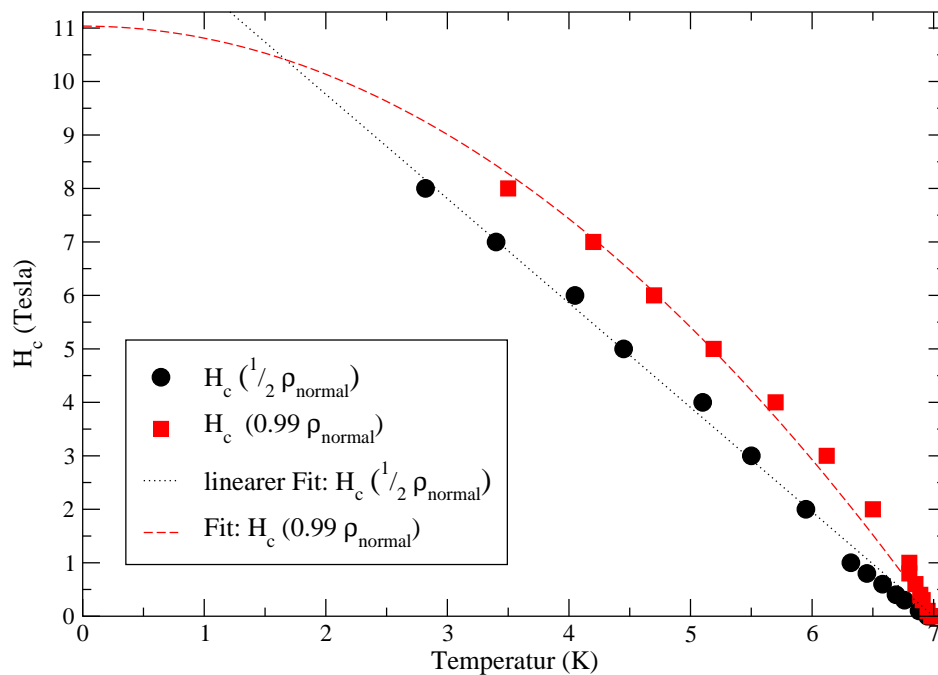


Abbildung A.3: Kritisches Feld als Funktion der Temperatur in $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$. Runde Symbole wurden über das 50 % Kriterium ermittelt, die quadratischen über das 90 % Kriterium. Die Linien entsprechen den Fits an die jeweiligen Messsätze (siehe Text).

hier schon ein deutlicher Einfluss der Fluss Schlauchbewegung zu erkennen ist.

Die Messungen des Hall-Effektes sind in den Abbildungen A.4 und A.5 gezeigt. Zuerst wurde die temperaturabhängige Hall-Konstante für verschiedene Magnetfelder von 0.5 bis 3 Tesla gemessen. Sie zeichnet sich durch einen konstanten Verlauf oberhalb der Sprungtemperatur aus, was auf eine konstante Anzahl der Ladungsträger hinweist. Unterhalb von T_c bilden die Ladungsträger Cooperpaare, die nicht mehr unter dem Einfluss der Lorentzkraft stehen. Die Hall-Konstante sackt auf Null ab. Ein Vorzeichenwechsel der Hall-Konstanten, wie er bei manchen Hochtemperatur-Supraleitern zu finden ist, findet hier nicht statt. Auch zeigt sich, dass der Übergang mit zunehmendem Feld im Gegensatz zu den Hochtemperatur-Supraleitern [191] nur unwesentlich verbreitert, stattdessen wird die Onset-Temperatur einfach zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Die magnetfeldabhängigen Messungen des Hall-Widerstandes in Abbildung A.5 zeichnen ein ähnliches Bild. Im normalleitenden Bereich nimmt der Hall-Widerstand linear mit dem Feld ab, um unterhalb des kritischen Feldes auf Null abzusinken. Auch hier ist eine wesentliche Verbreiterung des Übergangs nicht festzustellen. Aus der Steigung der Messwerte im normalleitenden Bereich, dargestellt durch die durchgezogene

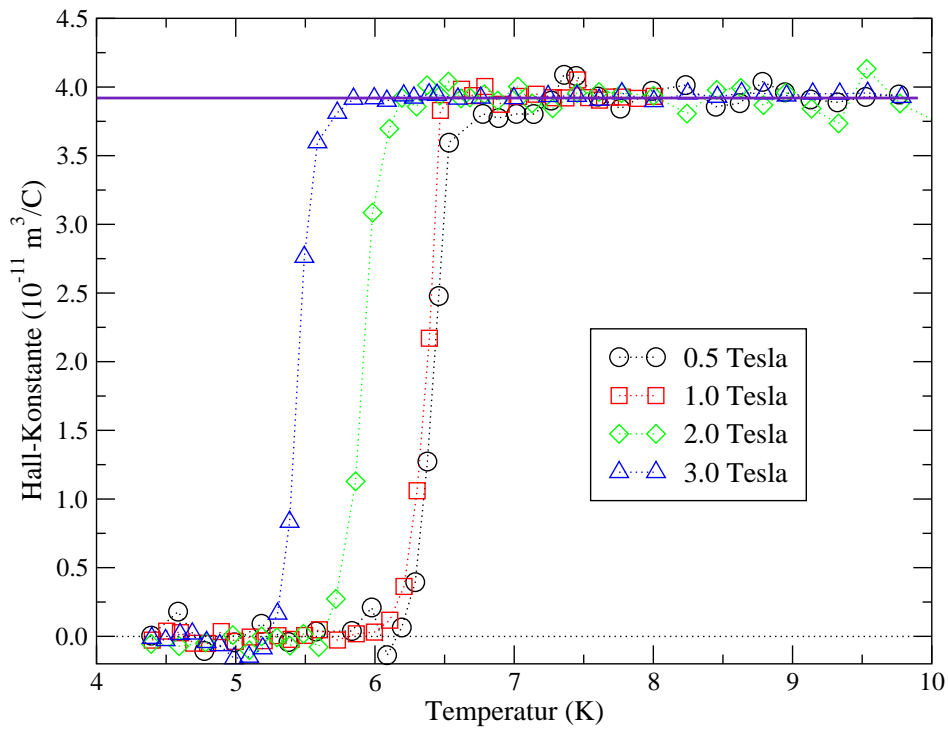


Abbildung A.4: Temperaturabhängige Hall-Konstante von $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ in verschiedenen Magnetfeldern. Die Linie schneidet die y-Skala bei $3.92 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$.

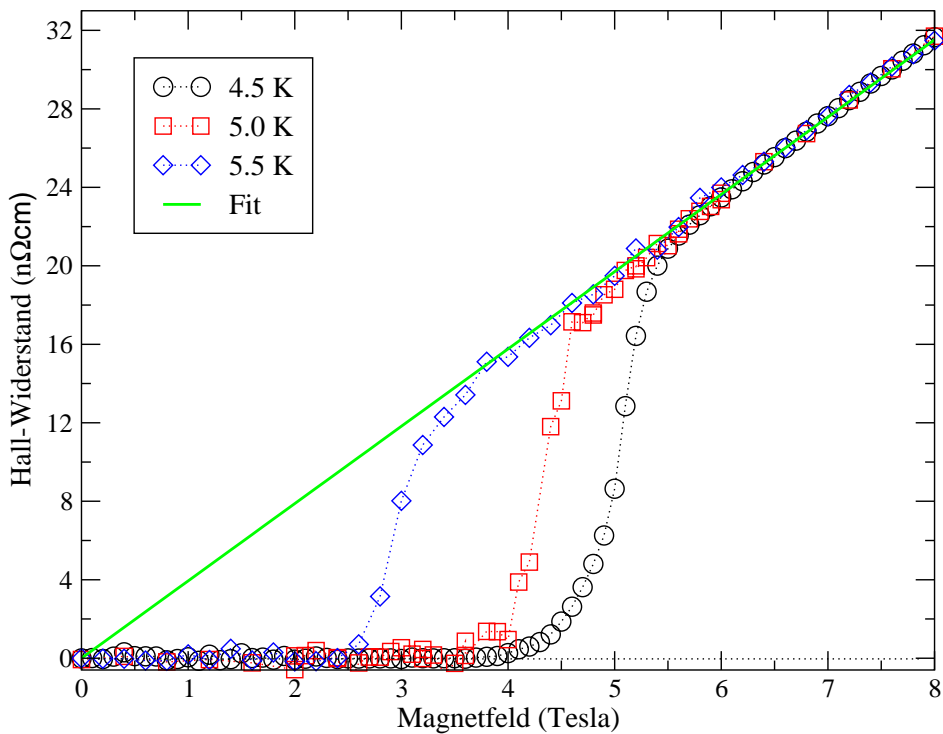


Abbildung A.5: Feldabhängige Hall-Konstante von $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ bei verschiedenen Temperaturen, die Steigung im normalleitenden Bereich beträgt $3.94 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$.

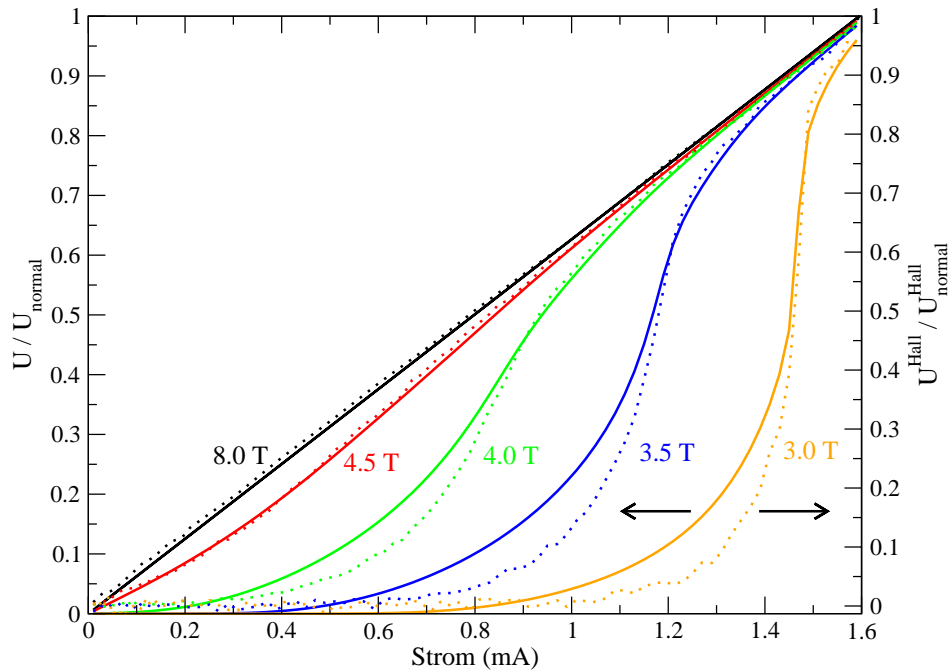


Abbildung A.6: Strom-Spannungskennlinien (durchgezogene Linien, linke Skala, normiert auf den Spannungswert bei 1.6 mA und 8 Tesla) und Strom-Hallspannungskennlinien (gepunktete Linien, rechte Skala, normiert auf den Hallspannungswert bei 1.6 mA und 8 Tesla) bei $T=5\text{ K}$ in verschiedenen Magnetfeldern von $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$.

Linie in Abbildung A.5, berechnet sich die Hall-Konstante zu

$$R_{\text{Hall}} = 3.9 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{C}},$$

was sehr gut mit dem Wert aus Abbildung A.4 übereinstimmt. In der Literatur findet sich leider nur ein Wert für reines Molybdän, er beträgt $12.6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ [3].

Abbildung A.6 vergleicht die Strom-Spannungskennlinien des Widerstandes (durchgezogene Linien) mit den Strom-Hallspannungskennlinien (gepunktet) für verschiedene Magnetfelder bei einer Temperatur von 5 K. Die Kurven wurden so normiert, dass sie bei 8 Tesla beim maximalen Strom von 1.6 mA aufeinander liegen. Alle Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Widerstandsspannungen haben eine stärkere Steigung bei kleinen Strömen, werden dann aber von den Hallspannungen überholt, die die größeren maximalen Steigungen besitzen.

A.2 Das Borkarbid $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Das Yttrium-Borkarbid $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist die Referenzsubstanz der Seltenen-Erd Borkarbide ($\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$, mit RE= Dy, Ho, Er, Tm, etc.), welche viele interessante physikalische Eigenschaften zeigen. Unter anderem besitzen sie eine den Hochtemperatur-Supraleitern ähnliche Ebenenstruktur [192–194]. Besonders interessant ist das Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus, dass sich in den oben genannten Systemen mit $T_c > T_N$ beobachten lässt. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass der Magnetismus die Supraleitung zerstört. Da dem Yttrium das magnetische Moment der Seltenen-Erd Ionen fehlt, können hier die grundlegenden supraleitenden Eigenschaften der Seltenen-Erd Borkarbide festgelegt werden.

Trotz intensiver Forschung an diesen Materialien sind fundamentale Eigenschaften des supraleitenden Zustandes unverstanden, z.B. die Quasiteilchenstruktur im gemischten Zustand. Messungen der spezifischen Wärme zeigen für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ eine \sqrt{H} -Abhängigkeit [195]. In konventionellen s-Wellen-Supraleitern sollte die spezifische Wärme linear im Magnetfeld sein, da alle Quasiteilchen im Fluss Schlauchkern gefangen sind und die Zustandsdichte der Quasiteilchen direkt proportional zur Anzahl der Flussschläuche und damit zum Magnetfeld ist. Aufgrund der \sqrt{H} -Abhängigkeit der spezifischen Wärme haben Maki et al. [196] für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für den Ordnungsparameter eine anisotrope s-Welle vorgeschlagen.

Vom Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden wurde uns ein von K. Häse präparierter, dünner Film [197] zur Messung des Hall-Effektes im supraleitenden Bereich zur Verfügung gestellt. Er hatte folgende Eigenschaften:

- Filmdicke 200 nm
- Filmbreite $195\ \mu\text{m}$
- Abstand der Hall-Kontakte entspricht der Filmbreite
- Abstand der Spannungskontakte 1.98 cm

Die Abbildung A.7 zeigt den temperaturabhängigen Widerstand bei verschiedenen Magnetfeldern. Der supraleitende Übergang ohne Magnetfeld liegt bei 14.8 K mit einer schmalen Übergangsbreite von 0.5 K. Mit zunehmendem Magnetfeld wird der Übergang zu tieferen Temperaturen verschoben und verbreitert. Bei 5 Tesla ist der Normalwiderstand bei tiefen Temperaturen mit $\rho_0 \approx 6.5\ \mu\Omega\text{cm}$ vergleichsweise niedrig, was die hohe Qualität der Präparation mit wenigen Defekten zeigt. Diese dienen normalerweise als Pinningzentren für die Flussschläuche. Der Magnetwiderstand in Abbildung A.8 kann äquivalent beschrieben werden. Das Widerstandsverhalten im normalleitenden Bereich ($15\ \text{K} < T < 300\ \text{K}$) wurde von Mandal et al. [198] gemessen

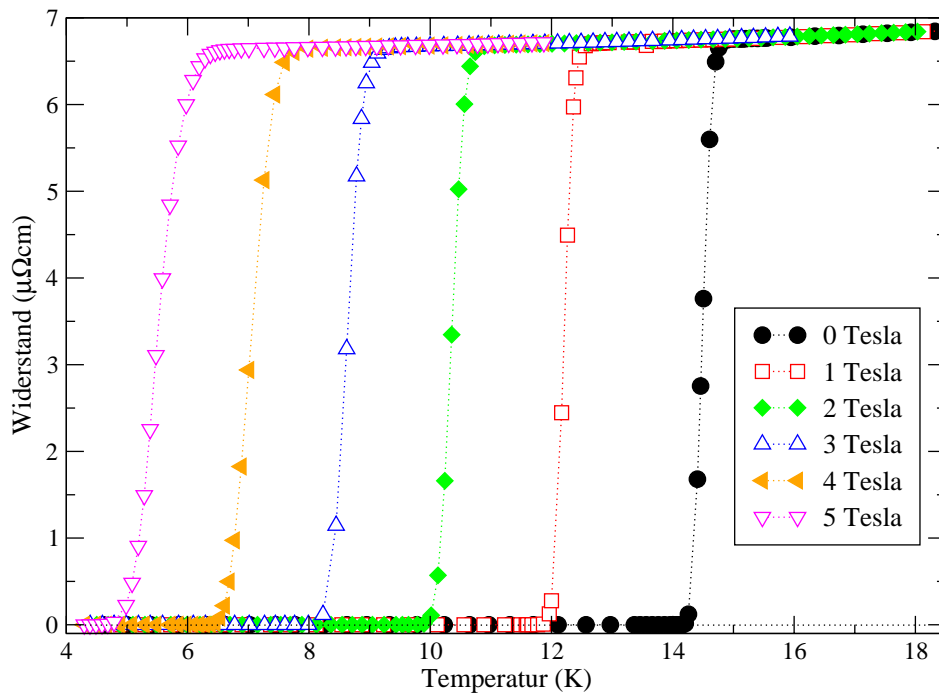


Abbildung A.7: Temperaturabhängiger Übergang zur Supraleitung für verschiedene Magnetfelder in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

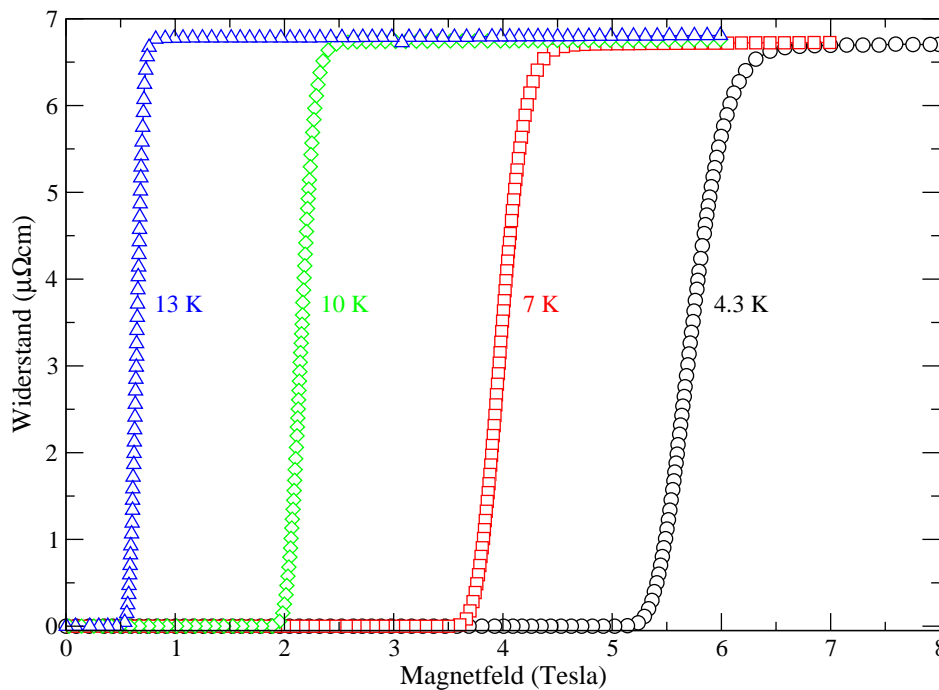


Abbildung A.8: Supraleitungsübergang von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für verschiedene Temperaturen .

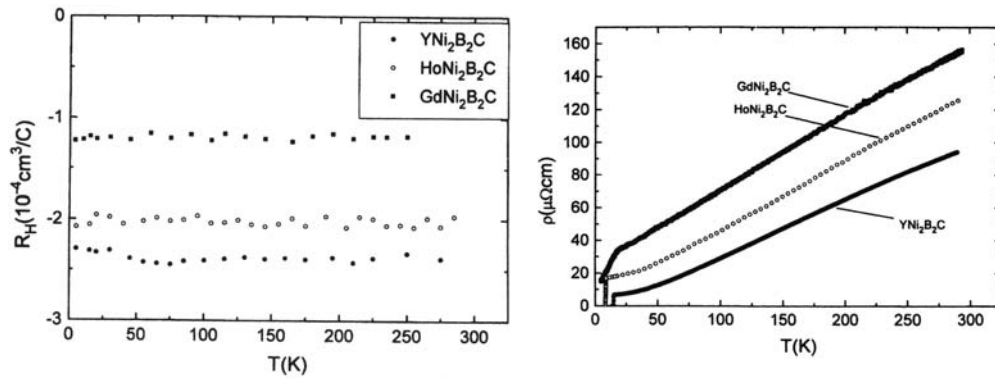


Abbildung A.9: Rechts: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Links: Temperaturabhängigkeit der Hall-Konstanten (aus [198]).

und ist in der rechten Grafik von Abbildung A.9 gezeigt. Oberhalb von T_c erreicht der Widerstand ein Plateau und steigt anschließend fast linear mit der Temperatur an.

Das linke Bild in Abbildung A.10 zeigt den aus den Widerstandskurven extrahierten Verlauf des kritischen Feldes für verschiedene Kriterien (10 %, 50 % und 90 % des Normalwiderstandes). Wie schon in Abbildung A.7 gesehen, ist die Übergangsbreite recht schmal. Mit zunehmendem Magnetfeld wird die Übergangstemperatur zu tieferen Temperaturen hin verschoben, ohne dass die Übergangsbreite wesentlich größer wird. Dies führt bei den unterschiedlichen Kriterien zu einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit, nämlich ein fast lineares Temperaturverhalten mit einer leicht positiven Krümmung bei hohen Temperaturen nahe T_c . Dieses Verhalten wird auch für andere Seltenen-Erd Borkarbide beobachtet [199, 200]. Shulga et al. [201] (rechtes Bild in Abbildung A.10) gelang es, $H_c(T)$ im Rahmen eines Mehr-Band-Modells zu beschreiben. Dieses Modell geht von einer starken Elektron-Phonon Wechselwirkung aus. Die Elektronen mit einer erheblich kleineren Fermigeschwindigkeit v_F (im Vergleich zum Fermioberflächendurchschnitt) tragen dabei im Wesentlichen die Supraleitung. Dieses Modell kann die positive Krümmung nahe T_c sowie den linearen Verlauf im mittleren Temperaturbereich erklären.

Abbildung A.11 zeigt den Einfluss des angelegten Stroms auf die Bewegung der Flussschläuche. Bei festem Feld wird für verschiedene Stromstärken der temperaturabhängige Widerstand gemessen. Der Unterschied zwischen kleinster und größter Stromstärke ist recht eindrucksvoll. Der Übergang verbreitert mit zunehmendem Strom, was für einen recht breiten *flux flow* Bereich spricht. Bei der höchsten Stromstärke existiert zusätzlich ein *flux creep* Verhalten, erkennbar durch den sehr frühen, nichtlinearen Anstieg.

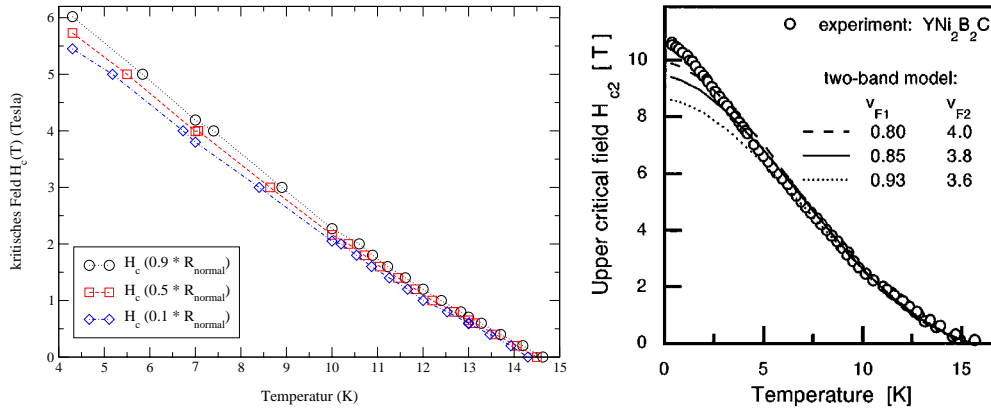


Abbildung A.10: Links: Kritisches Feld aus den Widerstandskurven von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, berechnet für verschiedene Kriterien. Die Linien dienen der besseren Orientierung. Rechts: Temperaturabhängigkeit von $H_{c2}(T)$ für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Die Datenpunkte entstammen Suszeptibilitätsmessungen, die Linien verschiedenen Parametern des Zwei-Band Modells (aus [201]).

Die Abbildung A.12 zeigt die temperaturabhängige Hall-Konstante für verschiedene Felder. Die Hall-Konstante ist negativ und zeigt keinen Vorzeichenwechsel. Der aus den Abbildungen ermittelte Wert von $-1.6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ für die Hall-Konstante liegt gut bei den Literaturwerten von Mandal et al. [198] ($R_{Hall} \approx -2.4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$), zu sehen im Temperaturbereich bis 300 K in Abbildung A.9. Er findet für die magnetischen Seltenen-Erd Borkarbid eine kleinere Hall-Konstante. Narozhnyi et al. [202] finden einen ähnlichen Wert ($-3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$), der über einen weiten Temperaturbereich ($4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) nur wenig variiert. Unser Wert bedeutet nach Gleichung 2.30 auf Seite 10 eine Ladungsträgerdichte $n \approx 4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, was im Vergleich zu optimal dotierten Kupratsupraleitern groß ist.

Das Verhalten des magnetfeldabhängigen Hall-Widerstandes in Abbildung A.13 lässt sich wie folgt beschreiben. Bei niedrigen Feldern ist der Hall-Widerstand Null. Mit zunehmendem Feld steigt der Hall-Widerstand an und verläuft dann für alle Temperaturen auf der Ursprungsgeraden, deren Steigung die Hall-Konstante im normalleitenden Bereich ist. Der Hall-Widerstand im gemischten Zustand zeigt innerhalb der Auflösung der Messapparatur keinerlei Anzeichen eines Vorzeichenwechsels. Bemerkenswert ist hier der Vergleich mit Abbildung A.8. Die Widerstandskurven bei den den Hall-Widerstandskurven entsprechenden Temperaturen zeigen bei leicht kleineren Feldern einen endlichen Spannungswert. Dies bedeutet, dass vor der *flux flow* Phase eine *flux creep* Phase existiert. In dieser Phase sind die Flussschläuche eigentlich an den Störstellen verankert (“gepinnt”), sind aber durch thermische Aktivierung in der Lage, sich entlang der Richtung $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ zu bewegen. Dadurch wird eine Widerstandsspannung induziert, aber keine Hallspannung.

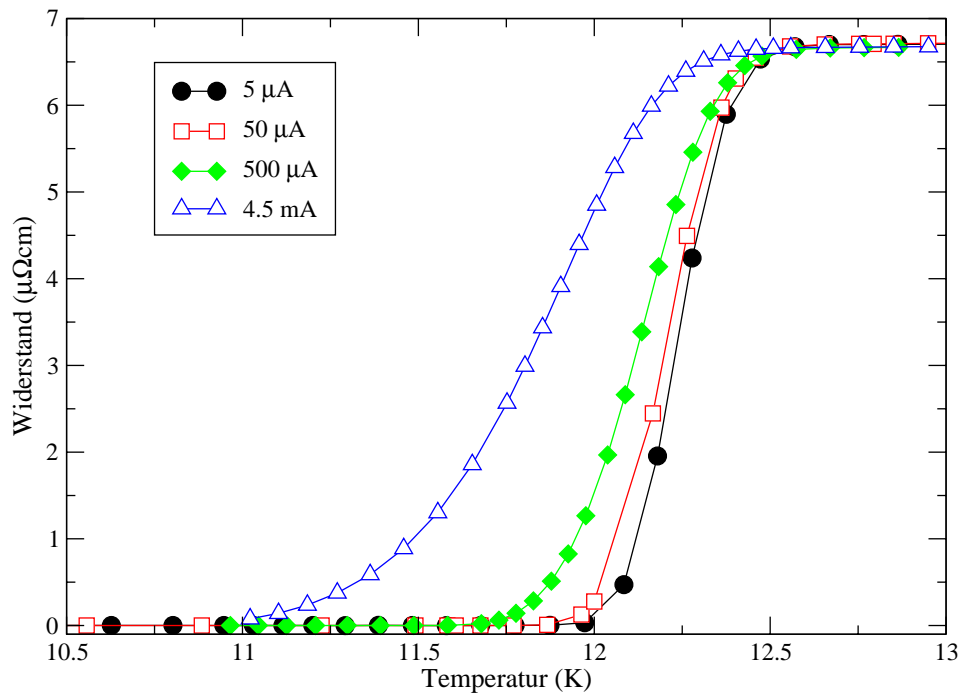


Abbildung A.11: Übergang zur Supraleitung in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abhängigkeit vom Transportstrom bei einem angelegten Magnetfeld von 1 Tesla.

Dieses Verhalten lässt sich auch bei den Stromspannungskennlinien in Abbildung A.14 und den Strom-Hallspannungskennlinien in Abbildung A.15 erkennen. Der Anstieg der Spannungskennlinien beginnt für alle Magnetfelder viel früher als bei den Hallspannungskennlinien.

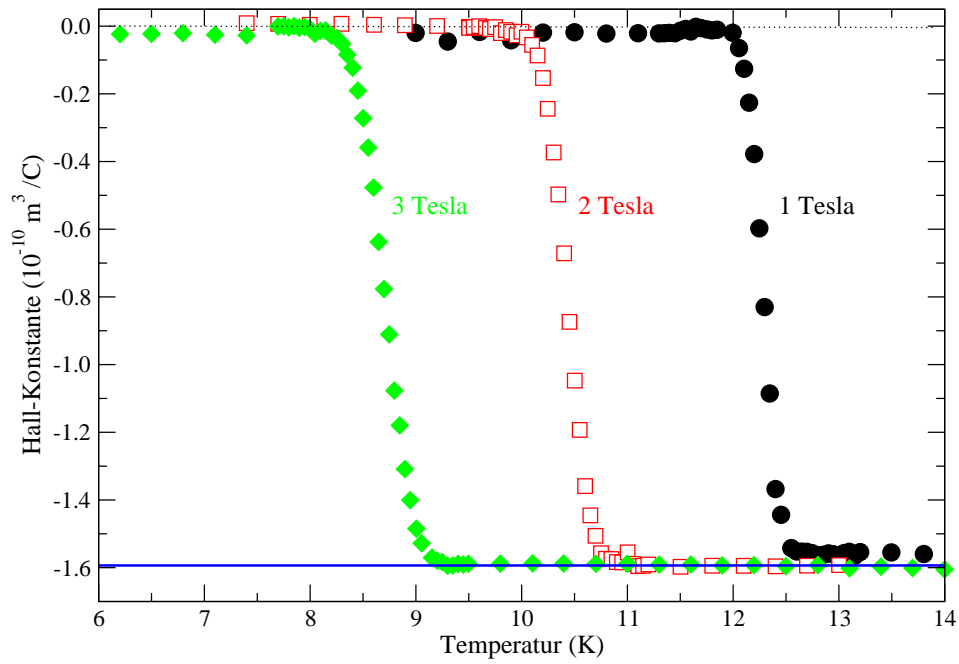


Abbildung A.12: Hall-Konstante von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Felder. Die horizontale Linie entspricht $R_{\text{Hall}} \approx -1.6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$.

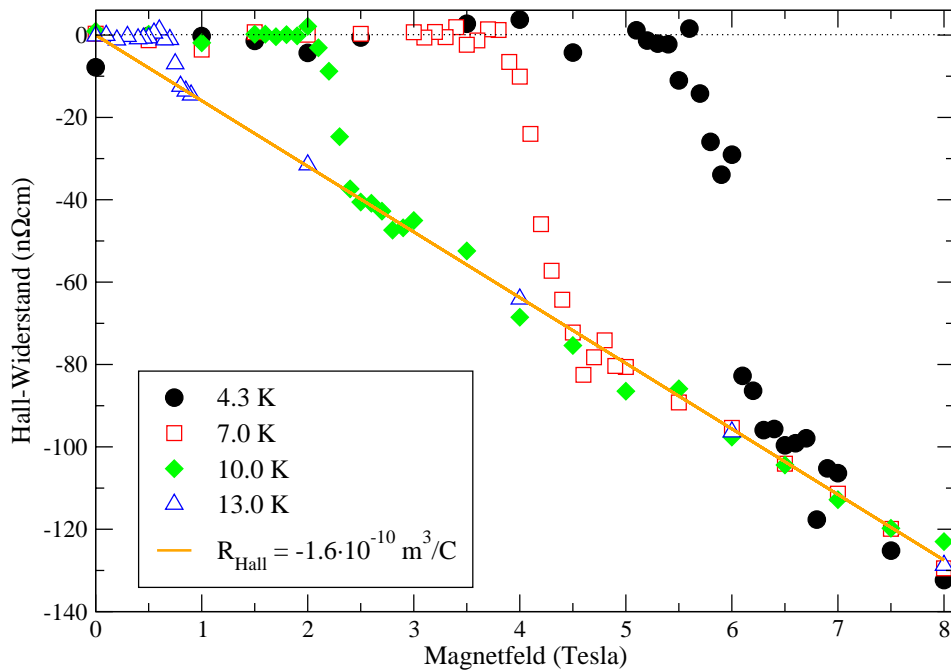


Abbildung A.13: Hall-Widerstand von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abhängigkeit vom äußeren Feld für verschiedene Temperaturen.

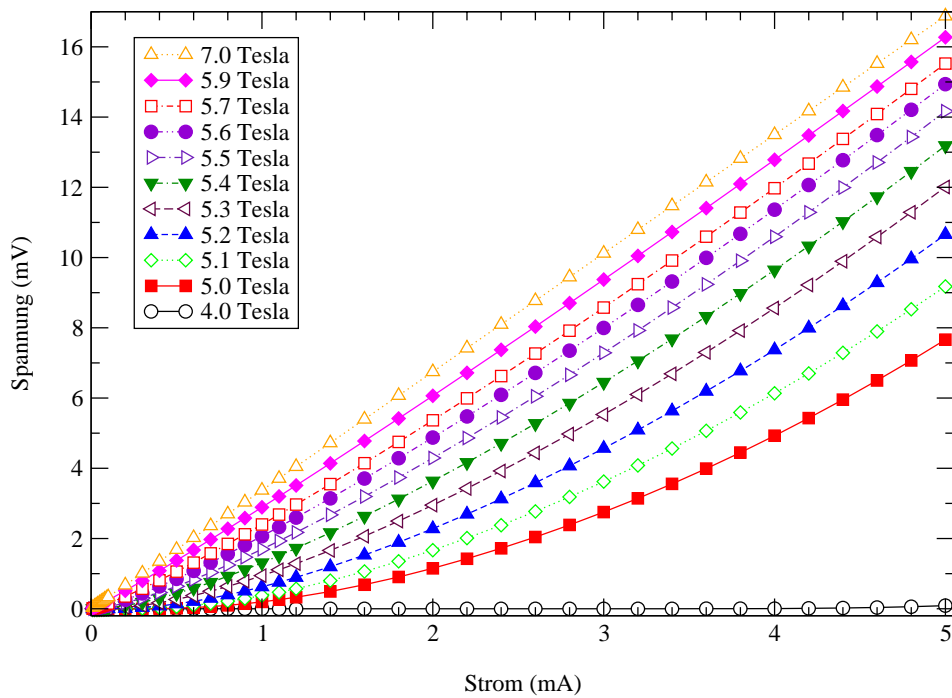


Abbildung A.14: Strom-Spannungskennlinien von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T=4.3\text{ K}$.

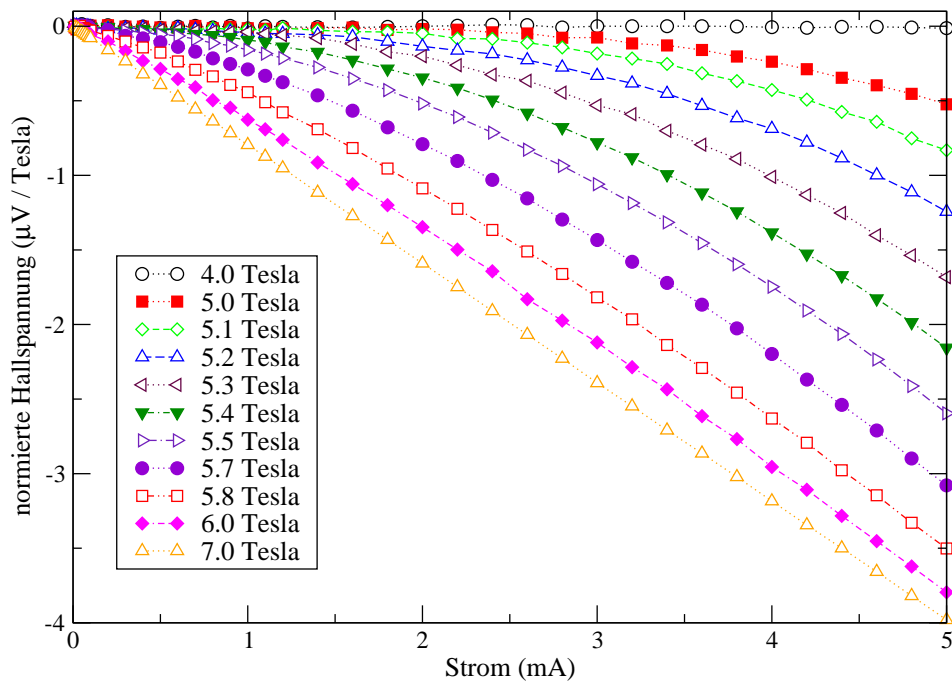


Abbildung A.15: Strom-Hallspannungskennlinien von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $T=4.3\text{ K}$.

A.3 Der ferromagnetische Supraleiter $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

Ein charakteristisches Merkmal der Hochtemperatur-Supraleiter wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist, dass sie in einer Schichtstruktur aufgebaut sind. Diese Schichtstruktur führt zu einer großen Anisotropie der physikalischen Eigenschaften in den Ebenen und senkrecht zu den Ebenen. Um diese Anisotropie zu verringern, wurde versucht, die üblicherweise benutzten isolierenden Schichten zwischen den supraleitenden CuO_2 -Ebenen durch dünne metallische Schichten zu ersetzen [203, 204]. Eines dieser Systeme ist $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (ein Bild der Struktur findet sich z.B. in [205]). Hier werden die CuO_2 -Ebenen durch Ruthenium-Perowskite getrennt. Es zeigt sich bei diesem System, dass Supraleitung ($T_c \approx 45$ K) in den CuO_2 -Ebenen und Ferromagnetismus ($T_M \approx 130\text{-}140$ K) in den RuO_2 -Ebenen gemeinsam existieren. Dies ist sehr ungewöhnlich, da im Allgemeinen Supraleitung (mit Spin-Singulett Cooper-Paaren) und Ferromagnetismus auf einer mikroskopischen Skala nicht gemeinsam existieren können. Denn die elektromagnetische Wechselwirkung und die Austauschkopplung heben die Degeneration der Spin-up und Spin-down Partner des Cooper-Paars auf [206]. Dass in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ dennoch eine Koexistenz vorliegt, kann an folgenden Gründen liegen. Zum einen ist die Magnetisierung nicht sehr groß. Die Supraleitung und der Ferromagnetismus kommen in unterschiedlichen Ebenen vor, und die Ebenen sind so schmal (~ 2 Å für RuO_2), dass eine Kopplung sowohl zwischen den supraleitenden Ebenen als auch zwischen den ferromagnetischen Ebenen existiert, gleichzeitig die Kopplung zwischen der supraleitenden und der ferromagnetischen Ebene klein ist [207].

Magnetisierungsmessungen zeigen, dass $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ in einem Temperaturbereich $0 < T < 300$ K drei verschiedene magnetische Zustände einnimmt [208]. Zuerst wird das System unterhalb von $130\text{-}140$ K ferromagnetisch. Dieser Ferromagnetismus bleibt auch in der supraleitenden Phase erhalten [206]. Dabei sind es die Ruthenium-Ionen, die für die ferromagnetische Ordnung verantwortlich sind. Sie verhalten sich wie SrRuO_3 , das bei 160 K ferromagnetisch wird und nicht wie Sr_2RuO_4 , welches ein p-Wellen-Supraleiter mit einem $T_c \approx 1$ K zu sein scheint [209]. Dieser Übergang kann durch geringfügige Verunreinigungen zu tieferen Temperaturen verschoben werden [210]. Die Gd^{3+} -Ionen, die in der ferromagnetischen Phase paramagnetisch bleiben, ordnen unterhalb einer Néel-Temperatur von $T_N \approx 2.8$ K antiferromagnetisch [211, 212]. Ein ähnliches Verhalten ist in verwandten Kupraten ($\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{NbSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$) zu beobachten. Da sich die Néel-Temperatur in den verschiedenen Systemen nicht wesentlich ändert, scheinen die Gadolinium-Ebenen magnetisch entkoppelt vom Rest des Kristalls zu sein [213]. Durch Dotierung mit Zinn statt Ruthenium erhält man $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x\text{SrGdCu}_2\text{O}_8$. Dabei wird mit zunehmender Dotierung die Néel-Temperatur reduziert, während T_c erhöht wird [214].

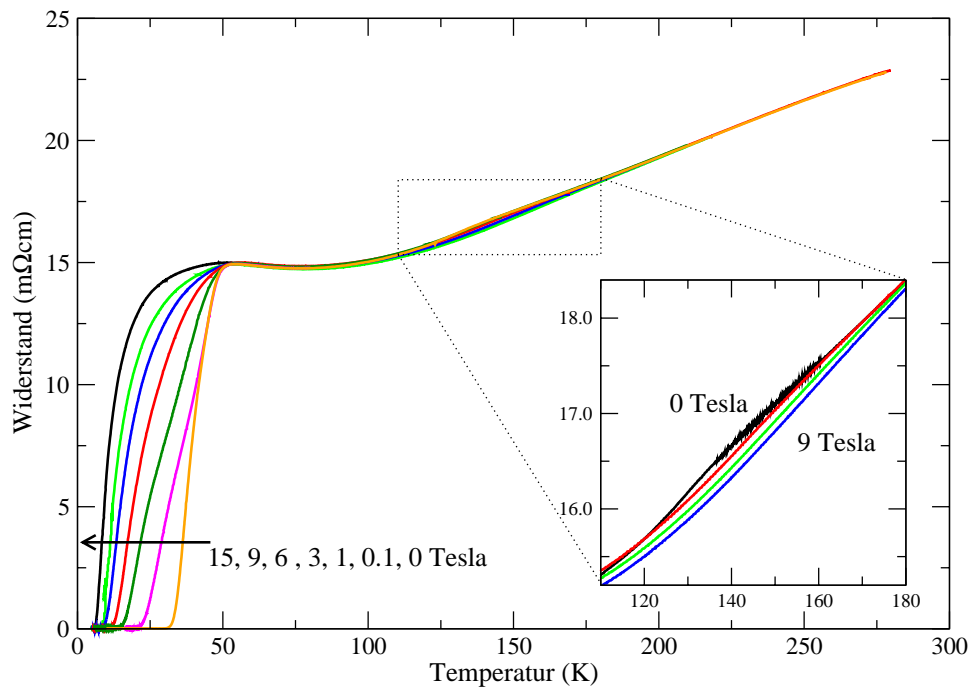


Abbildung A.16: Temperaturabhängiger Widerstand von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

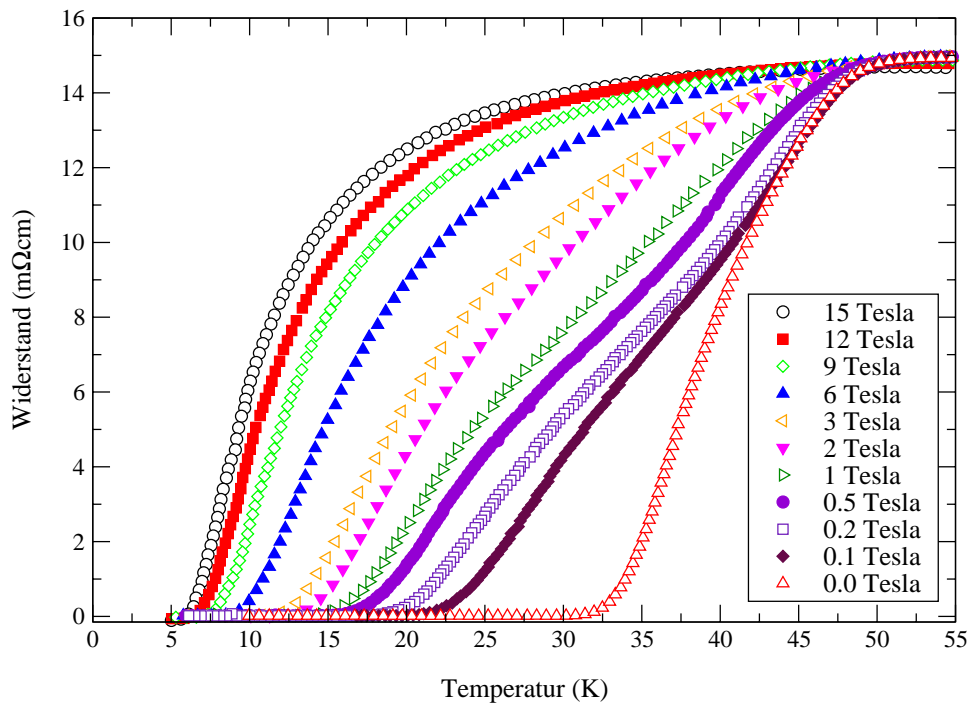


Abbildung A.17: Supraleitender Übergang von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ im Magnetfeld.

Die im Folgenden untersuchten polykristallinen Proben wurden von L. Bauernfeind im Rahmen seiner Dissertation unter der Anleitung von Professor H.F. Braun an der Universität Bayreuth präpariert [213]. Sie waren sehr empfindlich hinsichtlich der Kontaktierungsarten. Der erste Versuch mit der üblichen Kontaktmethode (Silberepoxid-Kleber und anschließendes Ausheizen der Probe) schlug fehl. Statt supraleitend zu werden, stieg der Widerstand der Probe mit abnehmender Temperatur an und zeigte eine halbleitende Charakteristik. Deswegen wurden diese Proben mit Silberleitlack kontaktiert, da dieser bei Raumtemperatur aushärten kann. Dies führt zu leicht schlechteren Kontaktwiderständen, die Proben zeigten aber dann die supraleitenden Eigenschaften. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen [215] zeigen, dass $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ Polykristalle stark verzwilligt sind. Die vielen Grenzflächen zwischen den CuO_2 -Ebenen behindern die Supraleitung und verursachen einen hohen Widerstand. Durch Ausheilen in Sauerstoffatmosphäre über einen langen Zeitraum wachsen die Domänen. Damit werden die Grenzflächen reduziert, der Widerstand nimmt ab und das T_c erhöht sich [216].

Abbildung A.16 zeigt das Widerstandsverhalten von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ bis 300 K. Die Temperaturabhängigkeit des normalleitenden Widerstandes zeigt den für stark unterdotierte Kuprate typischen Verlauf. Der ferromagnetische Übergang im vergrößerten Ausschnitt zeigt sich als ein Buckel in der Widerstandskurve, der durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes unterdrückt werden kann. Der Widerstandswert des Plateaus bei 50 K ist mit $15 \text{ m}\Omega\text{cm}$ vergleichsweise hoch, was darauf hinweist, dass die Probe im Verlauf ihrer Präparation thermisch behandelt wurde. Vergleiche mit Literaturwerten zeigen, dass sich durch wochenlanges Ausheizen in einer Sauerstoffatmosphäre dieser Wert fast um 90 % erniedrigen läßt [203, 217].

Das Problem von polykristallinen Hochtemperatur-Supraleitern ist die schwache Kopplung zwischen den einzelnen supraleitenden Kristalliten über die Korngrenzen hinweg. Da die Kohärenzlänge in diesen Systemen vergleichbar zur Dicke der Korngrenze ist, führt dies zu einer erheblichen Reduktion der kritischen Stromdichte über die Korngrenze hinweg. Außerdem lagern sich die unweigerlich auftretenden, isolierenden Fremdphasen bevorzugt an den Korngrenzen ab. Die Kopplung zwischen den supraleitenden Bereichen wird dann durch den Josephson-Effekt hergestellt, der aber erst unterhalb der Sprungtemperatur der Kristallite einsetzt und seinerseits eine starke Feldabhängigkeit hat. Dieses Verhalten läßt sich gut in Abbildung A.17 erkennen. Die Widerstandskurven bleiben für sehr kleine Felder (0.1 und 0.2 Tesla) am Anfang des Übergangs im Bereich oberhalb 42 K nahe an der Nullfeldkurve, unterhalb verbreitern sie aber sehr stark. Dieses Verhalten läßt sich bis zur 1 Tesla Kurve verfolgen, danach verschwindet die Josephson-Verbreiterung in der allgemeinen Übergangsverbreiterung, hervorgerufen durch die Flussschlauchbewegung.

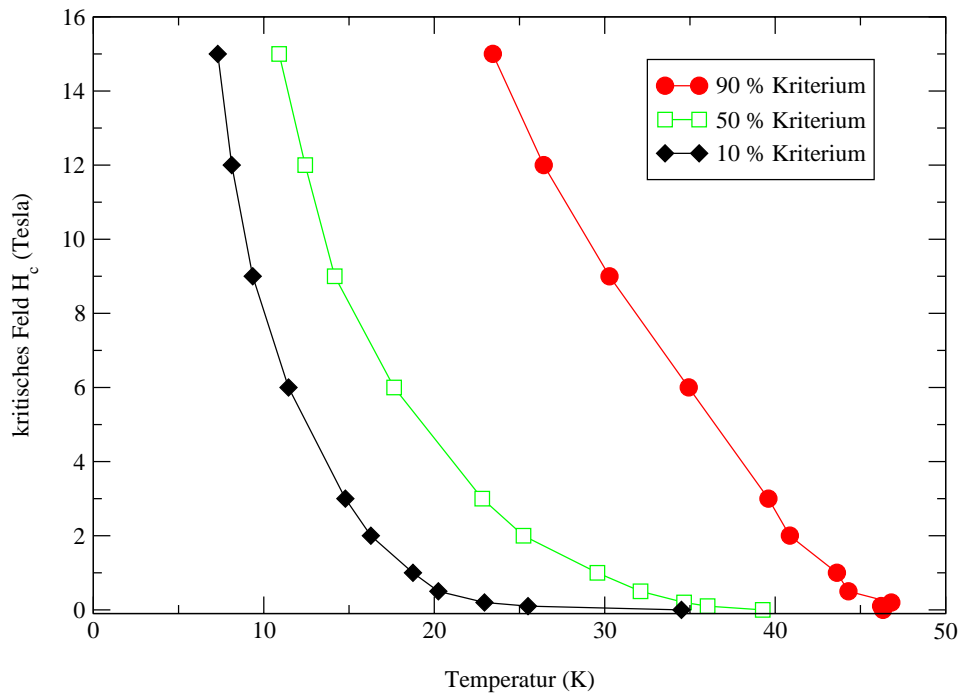


Abbildung A.18: Kritisches Feld aus Widerstandsmessungen von $\text{RuS}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ für verschiedene Kriterien.

Um dieses Verhalten besser zu studieren, wurde das kritische Feld aus den Widerstandskurven von Abbildung A.17 bestimmt. Dazu wird der Wert des normalleitenden Widerstandes $R_{normal}(50\text{ K})$ mit einem Faktor (z.B. 0.9) multipliziert und das Wertepaar Temperatur und Magnetfeld aus dem Schnittpunkt der Kurven bei einem bestimmten Feld mit $0.9 \cdot R_{normal}$ bestimmt. Dies wurde für drei Kriterien (0.1, 0.5 und 0.9) durchgeführt, um den Einfluss der Josephson-Kopplung zu studieren. Das Ergebnis ist in Abbildung A.18 zu sehen. Wie sich erkennen lässt, zeigen die Kurven für das 10 % und das 50 % Kriterium eine starke Linkskrümmung bei kleinen Feldern, während das 90 % Kriterium fast einen linearen Verlauf aufweist.

In Abbildung A.19 ist der Magnetwiderstand im supraleitenden Bereich unterhalb von 40 K gezeigt. Bei 40 K und 30 K steigt der Widerstand schon bei kleinen Magnetfeldern sehr stark an. Erst bei 15 K und darunter ändert sich das Verhalten, die Kurven zeigen zuerst eine sanfte Linkskrümmung und ändern diese erst bei höheren Feldern in eine Rechtskrümmung.

Abbildung A.20 zeigt den Magnetwiderstand von 60-220 K im normalleitenden Bereich. Für $T > T_M$ (untere Abbildung) ist der Magnetwiderstand immer negativ und nimmt im Bereich 180-220 K proportional zum Quadrat des angelegten Magnetfeldes ab. Diese Abhängigkeit beruht auf dem Abnehmen der Spin-Unordnungsstreuung, da die Ruthenium-Ionen sich im Magnetfeld ausrichten. Je näher man an den ferromagne-

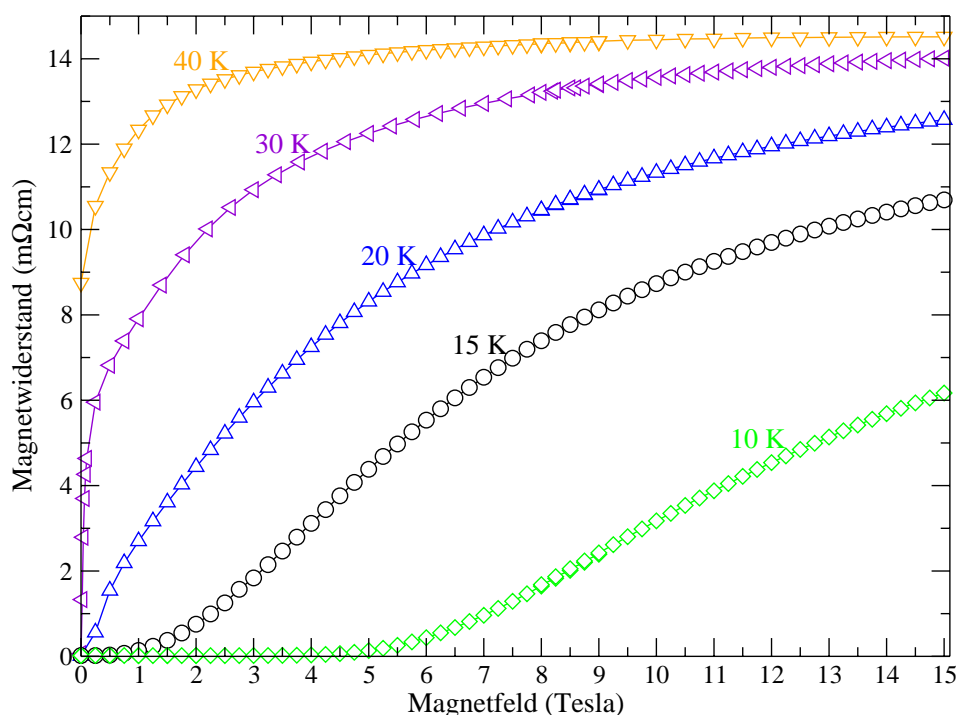


Abbildung A.19: Magnetwiderstand von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ beim Übergang zur Supraleitung.

tischen Übergang heranrückt, desto linearer wird der Magnetwiderstand. Er hat beim Übergang seine größte Abnahme ($\approx -2.5\%$). Unterhalb von T_M (obere Abbildung) nimmt der Magnetwiderstand wieder ab. Es bildet sich bei niedrigen Magnetfeldern ein positiver Peak, der mit abnehmender Temperatur zu leicht höheren Magnetfeldern wandert. Dieses hier beobachtete Verhalten stimmt mit dem in der Literatur beobachteten überein [218].

Um den Einfluss sich bewegender Flussschläuche in Hochtemperatur-Supraleitern zu studieren, kann es sich lohnen, Strom-Spannungskennlinien zu studieren. Diese zeigen in Abbildung A.21 bei 25 K im maximal möglichen Magnetfeld von 15 Tesla ohmsches Verhalten. Die kritische Stromdichte von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ohne äußeres Magnetfeld wird mit dem (anlagebedingten) maximal möglichen Strom von 30 mA bei keiner Temperatur erreicht. Dies entspricht einer Stromdichte $j \approx 3.5 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Nullfeldkurve bei $T=25\text{ K}$ (unten). Hier ist eine kleine Spannung detektierbar, obwohl eigentlich keine Flussschläuche vorhanden sein dürften. Leider läßt es die bereits angesprochene schlechte Probenqualität nicht zu, irgendwelche Schlüsse aus diesem Phänomen zu ziehen. Erst mit Hilfe von Einkristallen könnte man vielleicht eine Aussage treffen, ob dieser Anstieg der Spannung von sich bewegenden Flussschläuchen verursacht sein könnte. Diese Flussschläuche

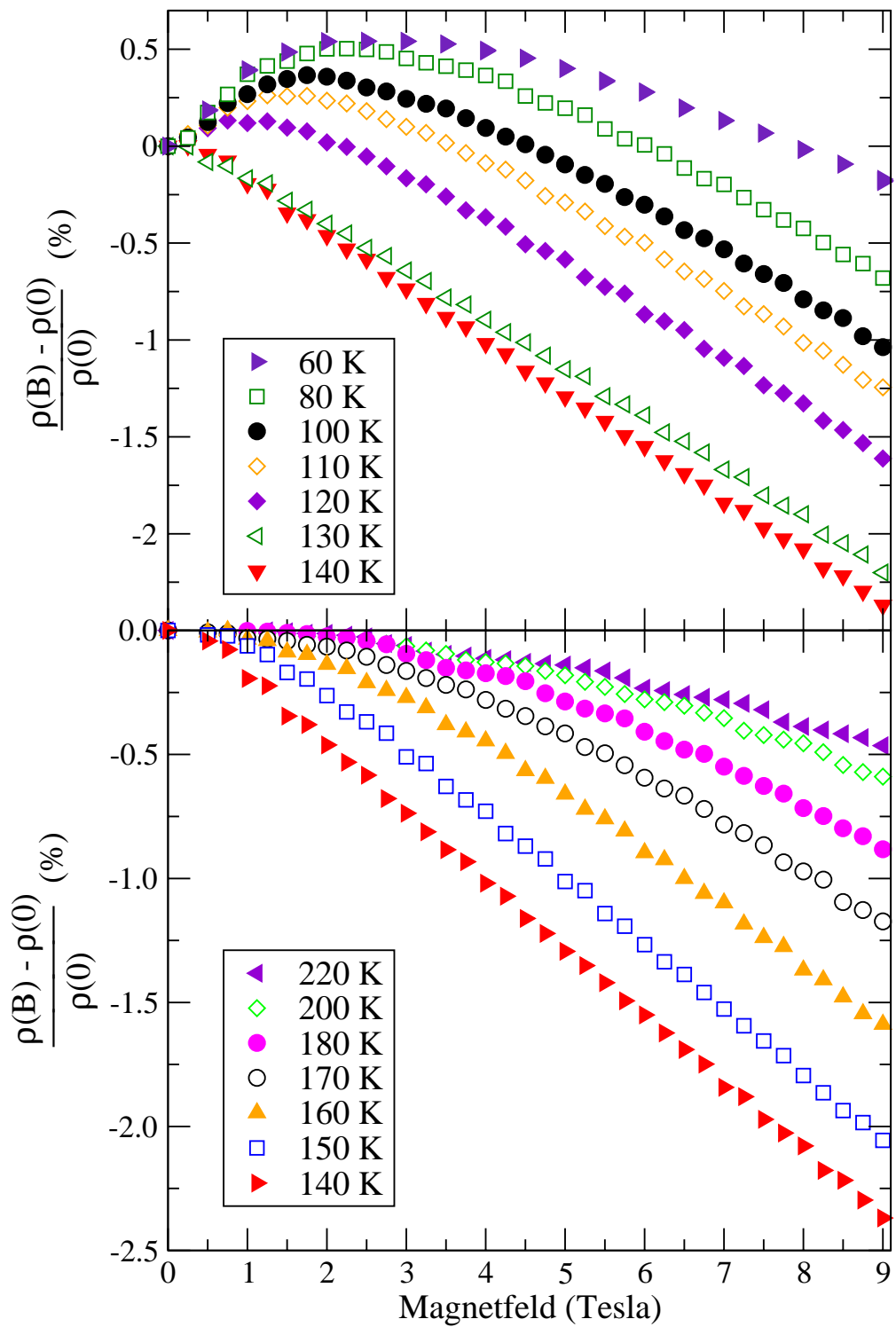


Abbildung A.20: Magnetwiderstand von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ für verschiedene Temperaturen. Oben: Im ferromagnetischen Bereich.

könnten durch die spontane Magnetisierung der ferromagnetischen Ebenen in die supraleitenden Ebenen induziert werden. Die Granularität der Proben macht es jedoch wahrscheinlicher, dass durch die hohe Stromstärke einige Bereiche der Probe erhitzt werden und damit normalleitend werden.

Abbildung A.22 zeigt die Hall-Konstante im Temperaturbereich von 4-300 K, gemessen in einem äußeren Magnetfeld von 5 Tesla. Die Kurve stimmt in Form und Absolutwert gut mit dem Ergebnis von McCrone et al. [218] überein. Dies ist umso bemerkenswerter, da die in dieser Arbeit beobachtete Widerstandskurve im Absolutwert gegenüber dem Widerstand von [218] um einen Faktor 6-7 größer ist. Daraus lässt sich schließen, dass der Widerstand sehr stark von der Granularität der Probe abhängt, da dabei ein Strom fließt, während für die Hall-Konstante nur eine Spannung gemessen wird. Nach dem Modell für das einfache Metall berechnet sich aus dem Maximalwert der Hall-Konstanten $R_{Hall}(150\text{ K}) = 1.5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ eine Ladungsträgerdichte von $n = 4 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{m}^3}$.

Das Verhalten des Hall-Widerstandes im Magnetfeld zeigt Abbildung A.23. Die Kennlinien sind im normalleitenden Bereich linear und das Temperaturverhalten aus Abbildung A.22 wird auch hier wiedergegeben. Im supraleitenden Bereich zeigen sich langsam ansteigende, nichtlineare Kennlinien. Auffällig ist, dass keinerlei Hinweise auf einen anomalen Hall-Effekt zu finden sind, obwohl $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ein (schwacher) Ferromagnet ist.

Zusammenfassend lässt sich über das System $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ sagen, dass zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden können. Zum einen ist es möglich, dass die RuO_2 -Schichten ferromagnetisch mit lokalisierten Momenten sind. Der Transport findet dann vorwiegend in den CuO_2 -Schichten statt. Diese Möglichkeit würde die Ähnlichkeit mit den anderen, oxidischen Hochtemperatur-Supraleitern erklären. Unverständlich wäre aber in diesem Bild, dass dann eine hohe Austauschenergie zwischen den itineranten Ladungsträgern in den CuO_2 -Schichten und den Ruthenium-Momenten existieren würde [218,219], die die Supraleitung empfindlich stören sollte. Die andere Möglichkeit ist, dass ein signifikanter Strom in den RuO_2 -Schichten fließt und das Material demnach ein itineranter Ferromagnet ist. In diesem Fall wird der Magnetwiderstand, wie gezeigt, von der Streuung der Ladungsträger in der RuO_2 -Ebene an den Ruthenium-Spins dominiert. Dies würde die Supraleitung nicht beeinflussen, aber ganz andere Auswirkungen auf den Hall-Effekt haben [218,219].

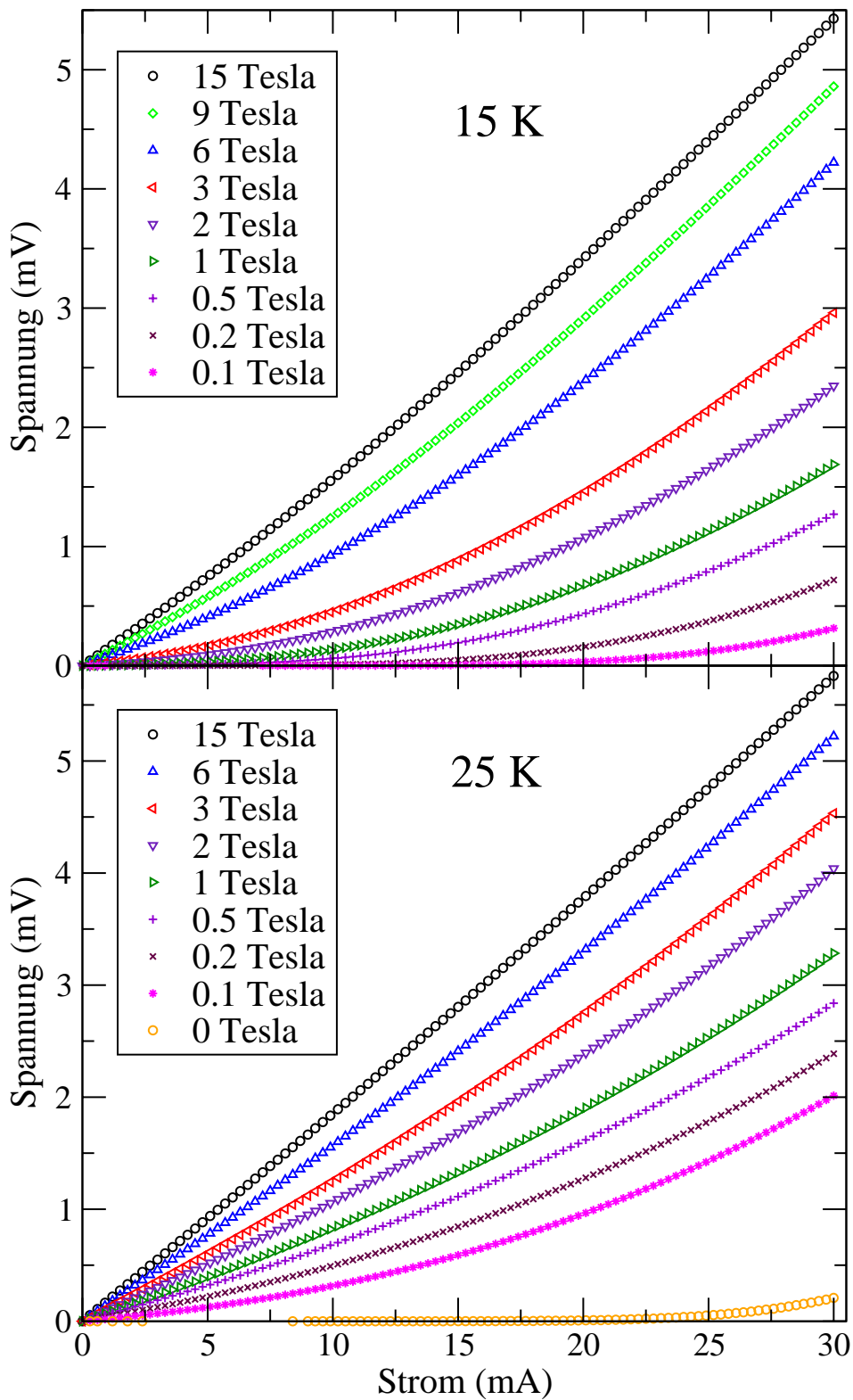


Abbildung A.21: Strom-Spannungskennlinien von RuSr₂GdCu₂O₈ im supraleitenden Bereich für T=15 K (oben) und T=25 K (unten).

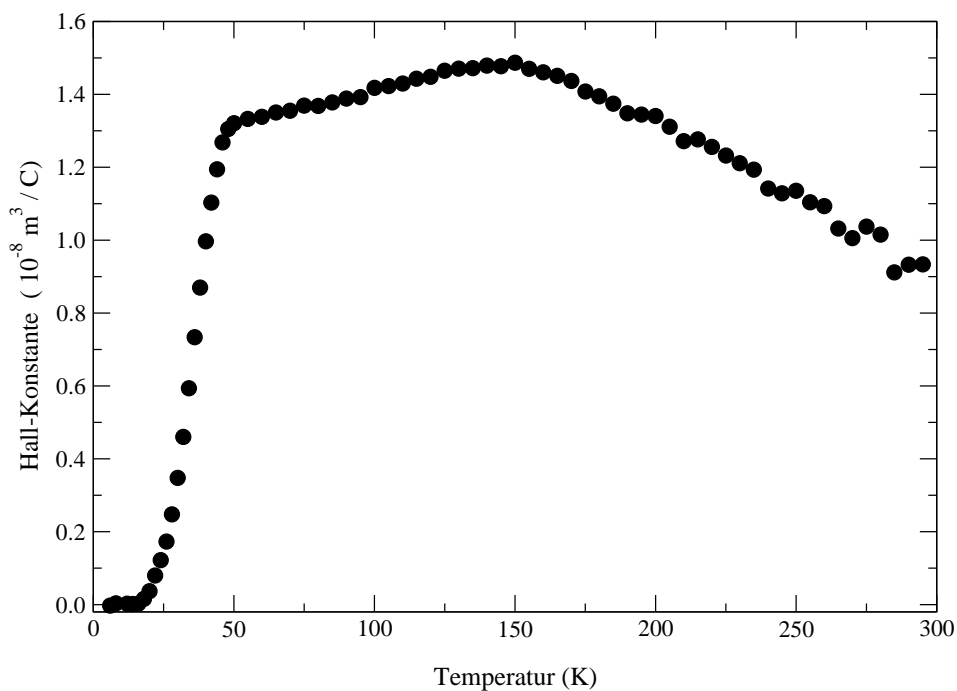


Abbildung A.22: Hall-Konstante von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, aufgenommen in einem Magnetfeld von 5 Tesla.

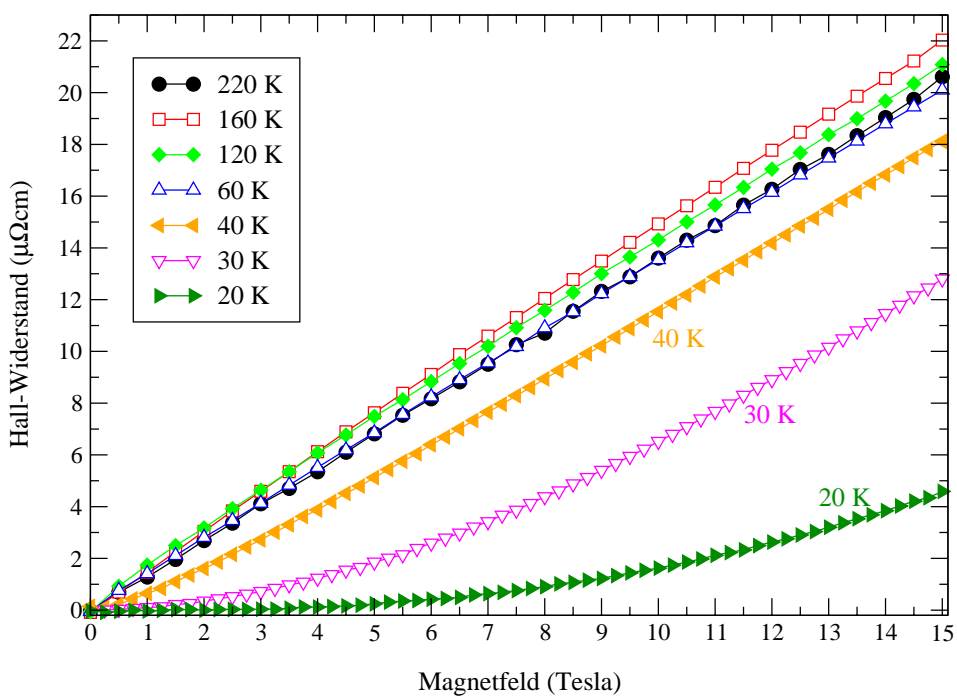


Abbildung A.23: Magnetfeldabhängiger Hall-Widerstand von $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

A.4 Spektraler Fluss und Flussschlauchdynamik in einem Temperaturgradienten

Die folgenden Untersuchungen zum spektralen Fluss und der Flussschlauchdynamik in einem Temperaturgradienten wurden in [220] veröffentlicht.

Die der Flussschlauchdynamik zugrunde liegende Bewegungsgleichung in suprafluiden Flüssigkeiten und in Supraleitern ist der Gegenstand intensiver Forschungen. In Fermi-Supraflüssigkeiten und Supraleitern existiert ein sogenannter spektraler Fluss (engl. “spectral flow”) [221–223], bekannt aus der relativistischen Quantenfeldtheorie, wenn quantisierte Flussschläuche vorhanden sind. Das Spektrum der gebundenen Zustände in einem Flussschlauchkern hat einen asymmetrischen Zweig, welcher als Funktion des Drehimpulses einen Nulldurchgang haben kann [224]. Die Bewegung des Flussschlauches relativ zum Wärmebad führt zu einem spektralen Fluss entlang dieses Zweiges. Dabei ist der Impuls eines Quasiteilchens in dem Flussschlauchkern nicht erhalten, was einen Impulsübertrag vom Flussschlauch auf das Wärmebad und damit eine zusätzliche Kraft auf den Flussschlauch impliziert. Spektraler Fluss existiert, wenn das Anregungsspektrum als kontinuierlich angesehen wird, wie z. B. im hydrodynamischen Limes der Flussschlauchbewegung, welcher für gewöhnlich experimentell in Supraleitern bestimmt wird. In diesem Limes sind die Konsequenzen, die sich aus dem spektralen Fluss ergeben, von Bedeutung. Zum Beispiel ist der Hall-Winkel sehr klein, denn der spektrale Fluss gleicht fast die Magnuskraft aus. Beachtet man den spektralen Fluss in der Bewegungsgleichung der Flussschläuche, so werden die Ergebnisse der mikroskopischen Theorie gegenseitiger Reibung reproduziert [225]. Der spektrale Fluss wurde in Experimenten an ^3He beobachtet [226].

Im Folgenden wird gezeigt, dass der spektrale Fluss essentiell zum Verständnis der thermomagnetischen Effekte im gemischten Zustand von Supraleitern ist. Diese Effekte entstehen, da die Bewegung der Flussschläuche an die normalleitende Flüssigkeit koppelt, was einen Wärmestrom erzeugt. Der spektrale Fluss erzeugt gerade diese Kopplung und bestimmt im besonderen die longitudinalen thermomagnetischen Effekte wie Thermokraft und Peltier Effekt.

Die thermomagnetischen Effekte, die einen Temperaturgradienten ∇T mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} koppeln, werden definiert als [55]

$$\mathbf{E} = S \cdot \nabla T + Q \cdot \nabla T \times \mathbf{B}. \quad (\text{A.5})$$

Dabei bezeichnet S die Thermokraft (oder Seebeck Koeffizient) und Q den Nernst Koeffizienten. Experimente im Bereich des Flussfließens in Hochtemperatur-Supraleitern

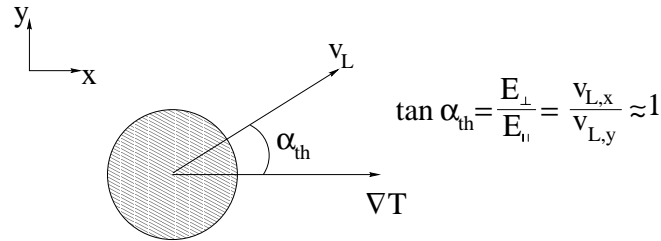


Abbildung A.24: Flussschlauchbewegung in einem Temperaturgradienten. Das Magnetfeld zeigt in z -Richtung.

zeigen, dass der thermische Hall-Winkel

$$\tan \alpha_{th} = \frac{Q \cdot B}{S} \approx 1 \quad (\text{A.6})$$

ist in Magnetfeldern von 1 Tesla, d.h. der Seebeck Effekt hat dieselbe Größenordnung wie der Nernst Effekt [227]. Da das elektrische Feld über

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_L \quad (\text{A.7})$$

mit der Flussschlauchgeschwindigkeit verbunden ist, bedeutet dies einen großen Winkel relativ zu ∇T , wie in Abbildung A.24 gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass der aus dem Widerstand ρ und dem Hall-Widerstand ρ_{Hall} gewonnene Hall-Winkel

$$\alpha_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{\rho} \approx 10^{-3} \quad (\text{A.8})$$

in Magnetfeldern von 1 Tesla sehr klein ist. Der große thermische Hall-Winkel tritt im hydrodynamischen Limes der Flussschlauchbewegung auf. Die thermomagnetischen Effekte aus Gleichung A.5 sind mit anderen Effekten verbunden, die die Kopplung zwischen der Wärmestromdichte \mathbf{j}_h und der elektrischen Stromdichte \mathbf{j} beschreiben,

$$\mathbf{j}_h = \Pi \cdot \mathbf{j} + \varepsilon \cdot k \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{j}. \quad (\text{A.9})$$

Dabei bezeichnet Π den Peltier und ε den Ettingshausen Koeffizienten, k ist die thermische Leitfähigkeit. Aufgrund der Onsager Relationen ist

$$\Pi = S \cdot T \quad (\text{A.10})$$

und

$$\varepsilon \cdot k = Q \cdot T. \quad (\text{A.11})$$

Diese Beziehungen sind experimentell belegt [227]. Die Diskussionen der elektrischen

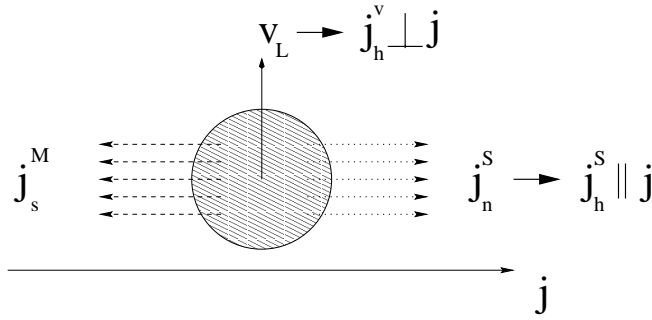


Abbildung A.25: Stromgetriebene Fluss-schlauchbewegung im hydrodynamischen Zustand ($\tan \alpha_{Hall} \ll 1$). Das Magnetfeld zeigt in z -Richtung.

Spannung aufgrund eines angelegten Temperaturgradienten oder eines Wärmestromes aufgrund eines angelegten elektrischen Stromes sind demnach äquivalent.

Ein qualitatives Verständnis der Kopplung zwischen Vortexbewegung und dem Wärmestrom erhält man durch Betrachtung eines stromgetriebenen Widerstands-zustands, wie er in Abbildung A.25 gezeigt ist. Im hydrodynamischen Limes bewegen sich die Fluss-schläuche fast senkrecht zum angelegten elektrischen Strom j mit der Geschwindigkeit v_L . Der Wärmestrom besitzt dabei zwei Beiträge. Der erste Beitrag j_h^v ist parallel zu v_L und ergibt sich direkt aus der Fluss-schlauchbewegung, da die Fluss-schläuche eine Entropie s_v (pro Einheitslänge) transportieren. s_v entsteht hauptsächlich durch die normaleitenden Anregungen im Fluss-schlauchkern. Offensichtlich ist j_h^v senkrecht zum elektrischen Strom j , weswegen der transversale Ettingshausen-Effekt entsteht. Dieser Fluss-schlauchwärmestrom ist eine Besonderheit des gemischten Zustandes von Supraleitern und führt zu transversalen Effekten, die viel größer sind als die im normaleitenden Zustand $T > T_c$ [228, 229]. Ein zweiter Beitrag ergibt sich aufgrund des spektralen Flusses, wie im Folgenden gezeigt wird. Aufgrund der Magnuskraft erzeugt ein Fluss-schlauch, der sich mit der Geschwindigkeit v_L bewegt, senkrecht zu v_L einen Suprastrom j_h^M , welcher Impuls abführt. Der spektrale Fluss generiert zusätzlich einen Strom j_n^S von ungebundenen Quasiteilchen, die einen ähnlich großen aber entgegengesetzt zum induzierten Suprafluss zeigenden Impuls mit sich führen [223]. Dies erklärt, warum die Summe aller Kräfte auf einen Fluss-schlauch senkrecht zu v_L fast Null und damit der elektrische Hall-Winkel α_{Hall} so klein ist. Außerdem impliziert dies einen Wärmestrom j_h^S senkrecht zu v_L , da der normaleitende Quasiteilchenstrom j_n^S Wärme trägt, während der induzierte Suprastrom j_h^M keine Wärme trägt. Da j_h^S parallel zum elektrischen Strom j ist, entsteht ein longitudinaler Peltier Effekt.

Im folgenden nehmen wir $\hbar = c = 1$ und die Fluss-schläuche sind frei beweglich, der Einfluss des Pinning wird später diskutiert. Die Bewegungsgleichung eines

Flussschlauches lautet:

$$0 = \mathbf{F}_M + \mathbf{F}_I + \mathbf{F}_S + \mathbf{F}_{th} + \mathbf{F}_d. \quad (\text{A.12})$$

Die Magnuskraft

$$\mathbf{F}_M = \pi \cdot n_S \cdot (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_L) \times \mathbf{z}, \quad (\text{A.13})$$

ist die Kopplung des Flussschlauchs zur Supraflüssigkeit. Die Kopplung zwischen dem Flussschlauch und der normalleitenden Komponente der Flüssigkeit beschreibt die Iordanskii-Kraft [230]

$$\mathbf{F}_I = \pi \cdot n_n \cdot (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_L) \times \mathbf{z}. \quad (\text{A.14})$$

Dabei sind \mathbf{v}_S (n_S) und \mathbf{v}_n (n_n) die Geschwindigkeiten (Dichten) der suprafluiden und der normalleitenden Komponenten der Flüssigkeit. Die Gesamtdichte ist $n = n_S + n_n$.

$$\mathbf{F}_S = -\pi \cdot C \cdot (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_L) \times \mathbf{z} \quad (\text{A.15})$$

ist die Kraft des spektralen Flusses [221, 223, 225]. \mathbf{z} ist der Einheitsvektor in Richtung des Magnetfeldes. Die Kraft sorgt für eine zusätzliche Kopplung zwischen der Bewegung der Flussschläuche und der Bewegung der normalleitenden Flüssigkeit. Der Koeffizient C hängt von der Flussschlauchdynamik ab und ist gegeben durch [225]

$$\frac{C}{n} = 1 - \frac{\omega_0^2 \tau^2}{1 + \omega_0^2 \tau^2} \cdot \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad (\text{A.16})$$

ω_0 bezeichnet den Abstand der Zustände im Flussschlauchkern, τ die Streuzeit der Quasiteilchen und $\Delta(T)$ ist die Energielücke. Im hydrodynamischen Limes ($\omega_0 \tau \ll 1$) gilt $\frac{C}{n} \approx 1$ und $\frac{n-C}{n} \simeq \left(\frac{\Delta}{E_F}\right)^2 \ll 1$ [225]. Im stoßfreien Limes ($\omega_0 \tau \gg 1$) wird aus Gleichung A.16 $\frac{C}{n} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ und $\frac{C}{n} \approx 1$ für $T \rightarrow T_c$. In diesem Limes wird der spektrale Fluss mit abnehmender Temperatur unterdrückt und verschwindet für $T \rightarrow 0^1$.

$$\mathbf{F}_{th} = -s_v \cdot \nabla T \quad (\text{A.17})$$

beschreibt die Kraft, die ein Flussschlauch in einem Temperaturgradienten erfährt. Grund ist die Transportentropie s_v , die der Flussschlauch mit sich trägt. s_v ist tem-

¹In Supraleitern wird zwischen drei Limites unterschieden, charakterisiert durch ω_0 und ω_c , der Zyklotronfrequenz. Da $B \ll H_{c2}$ gilt, folgt $\omega_c \ll \omega_0$. Spektraler Fluss wird nur im extremen kollisionslosen Limes $\omega_c \tau \gg 1$ unterdrückt, wo die Zustände oberhalb der Energielücke diskret sind.

peraturabhängig und verschwindet sowohl für $T \rightarrow 0$ als auch für $T \rightarrow T_c$. Diese Kraft ist experimentell gut untersucht.

Die dissipative Reibungskraft

$$\mathbf{F}_d = D \cdot (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_L) \quad (\text{A.18})$$

beschreibt die Reibung zwischen Flussschlauch und normalleitender Flüssigkeit. Der Reibungskoeffizienten D wird genähert durch

$$\frac{D}{n} \simeq \frac{\omega_0 \tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2}. \quad (\text{A.19})$$

Sowohl im hydrodynamischen als auch im stoßfreien Limes gilt $\frac{D}{n} \ll 1$.

Einsetzen aller Terme in die Bewegungsgleichung A.12 ergibt

$$\pi n_S \mathbf{v}_S \times \mathbf{z} + (\gamma - \pi n_S) \mathbf{v}_n \times \mathbf{z} + D \mathbf{v}_n - s_v \nabla T = D \mathbf{v}_L + \gamma \mathbf{v}_L \times \mathbf{z}, \quad (\text{A.20})$$

wobei $\gamma = \pi(n - C)$ ist. Im hydrodynamischen Limes gilt $\gamma \ll 1$ und im stoßfreien Limes bei tiefen Temperaturen ist der spektrale Fluss unterdrückt, also $\gamma \approx \pi n$. Durch Auflösen der Bewegungsgleichung A.20 nach \mathbf{v}_L und unter Benutzung von $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_L$ erhält man das elektrische Feld

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = \frac{B}{D^2 + \gamma^2} \{ & D \pi n_S \mathbf{v}_S - \gamma \pi n_S \mathbf{v}_S \times \mathbf{z} - D \pi n_S \mathbf{v}_n \\ & - [D^2 + \gamma(\gamma - \pi n_S)] \mathbf{v}_n \times \mathbf{z} \\ & + \gamma s_v \nabla T + D s_v \nabla T \times \mathbf{z} \}. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Unter den Bedingungen $\nabla T = 0$ und $\mathbf{v}_n \approx 0$ finden sich unter Benutzung von $\mathbf{E} = \rho \cdot \mathbf{j}_S - \rho_{Hall} \cdot \mathbf{j}_S \times \mathbf{z}$ und $\mathbf{j}_S = n_S e \mathbf{v}_S$ Ausdrücke für den Widerstand

$$\rho = \frac{B \Phi_0 D}{D^2 + \gamma^2} \quad (\text{A.22})$$

und den Hall-Widerstand

$$\rho_{Hall} = \frac{B \Phi_0 \gamma}{D^2 + \gamma^2}. \quad (\text{A.23})$$

Der Hall-Winkel α_{Hall} wird definiert über

$$\tan \alpha_{Hall} = \frac{\rho_{Hall}}{\rho} = \frac{\gamma}{D}. \quad (\text{A.24})$$

Im hydrodynamischen Limes ist $\tan \alpha_{Hall}$ klein. Wie bereits besprochen, hebt der spektrale Fluss den \mathbf{v}_L abhängigen Anteil der Magnuskraft (und der Iordanskii-Kraft) fast auf. Die Flussschläuche bewegen sich dann näherungsweise in einem rechten Winkel zum Suprastrom. Im stoßfreien Limes bei tiefen Temperaturen ist der spektrale

Fluss unterdrückt, was zu $\gamma \approx \pi n \gg D$ führt. Nach den Gleichung A.22 und A.23 gilt dann $\rho \rightarrow 0$ und $\rho_{Hall} \simeq \frac{B\Phi_0}{\pi n}$ und die Flussschläuche bewegen sich gleichförmig ($\mathbf{v}_L \simeq \mathbf{v}_S$) mit dem Suprastrom.

Experimentelle Untersuchungen der Flussschlauchdynamik in einem Temperaturgradienten finden gewöhnlich unter den Bedingungen $\nabla T \neq 0$ und $\mathbf{j} = \mathbf{j}_S + \mathbf{j}_n = 0$ statt. Dabei ist zu beachten, dass, obwohl der Gesamtstrom \mathbf{j} verschwindet, die Komponenten \mathbf{j}_S und \mathbf{j}_n im Allgemeinen endlich sind für $\nabla T \neq 0$. In einem Temperaturgradienten existiert ein normaler (Quasiteilchen)-Strom

$$\mathbf{j}_n = en_n \mathbf{v}_n = -L_{QP} \nabla T, \quad (\text{A.25})$$

der durch einen Suprastrom $\mathbf{j}_S = -\mathbf{j}_n$ kompensiert wird. Dies gilt für Supraleiter in einem Temperaturgradienten ohne äußeres Magnetfeld und sollte im Allgemeinen auch im gemischten Zustand gelten. Der Koeffizient L_{QP} in einem Supraleiter mit elastischer Streuung wird gegeben durch

$$L_{QP} = L_n \cdot G\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \simeq L_n \frac{n_n(T)}{n}. \quad (\text{A.26})$$

Dabei ist $L_n = S_n/\rho_n$ der Quotient aus Thermokraft und Widerstand im normalleitenden Zustand. Die Funktion $G(\Delta/k_B T)$ bestimmt das Verhalten der elektronischen Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand. Ihre hauptsächliche Temperaturabhängigkeit ergibt sich durch die Abnahme der Anzahl der Quasiteilchen mit abnehmender Temperatur (zumindest im Fall elastischer Verunreinigungsstreuung). Aus $\mathbf{j} = 0$ folgt $n_n \mathbf{v}_n = -n_S \mathbf{v}_S$ und unter Benutzung der Gleichungen A.25 und A.26 erhalten wir

$$\mathbf{v}_n = -\frac{L_n \nabla T}{en} = -\frac{n_S \mathbf{v}_S}{n_n}. \quad (\text{A.27})$$

Wird dieser Term in Gleichung A.20 eingesetzt, erhalten wir die Bewegungsgleichung eines Flussschlauches in einem Temperaturgradienten

$$\Phi_0 L_n \left(1 - \frac{\gamma}{\pi n}\right) \nabla T \times \mathbf{z} - \left(s_v + \frac{DL_n}{en}\right) \nabla T = D\mathbf{v}_L + \gamma \mathbf{v}_L \times \mathbf{z}. \quad (\text{A.28})$$

Die Kraft senkrecht zum Temperaturgradienten ∇T kann unter Benutzung von $\gamma = \pi(n - C)$ geschrieben werden als

$$\Phi_0 L_n \left(\frac{C}{n}\right) \nabla T \times \mathbf{z}. \quad (\text{A.29})$$

Offensichtlich spielt der spektrale Fluss eine zentrale Rolle für diese Kraft. Im stoßfreien Limes geht $C \rightarrow 0$ und die Kraft verschwindet, während der Hall Term $\mathbf{v}_L \times \mathbf{z}$

sehr groß ist. Das elektrische Feld wird über Gleichung A.21 berechnet. Es ergibt sich

$$\mathbf{E} = \frac{B}{D^2 + \gamma^2} \left\{ (D\Phi_0 L_n + \gamma s_v) \nabla T + \left[Ds_v + \frac{D^2 L_n}{en} - \gamma\Phi_0 L_n \left(1 - \frac{\gamma}{\pi n}\right) \right] \nabla T \times \mathbf{z} \right\}. \quad (\text{A.30})$$

Diese Gleichung beinhaltet die Thermokraft

$$S = \rho \frac{S_n}{\rho_n} + \tan \alpha_{Hall} \rho \frac{s_v}{\Phi_0}, \quad (\text{A.31})$$

wobei die Gleichungen A.22 und A.23 benutzt wurden. Der erste Term resultiert aus der Bewegung der normalleitenden Flüssigkeit in Richtung des Temperaturgradienten, während der zweite Beitrag auf die von den Flussschläuchen transportierte Wärme zurückzuführen ist. Dieser Beitrag besitzt wegen des endlichen Hallwinkels α_{Hall} eine Komponente senkrecht zum Temperaturgradienten. Der Nernst-Koeffizient lautet dann

$$QB = \rho \left(\frac{s_v}{\Phi_0} + \frac{D}{\pi n} \frac{S_n}{\rho_n} \right) + \tan \alpha_{Hall} \cdot \rho \cdot \frac{S_n}{\rho_n} \left(1 - \frac{\gamma}{\Phi_0} \right). \quad (\text{A.32})$$

Die drei Beiträge zu Q haben folgenden Ursprung: Der erste Term beruht auf der Flussschlauchbewegung entlang des Temperaturgradienten. Ein zweiter Beitrag kommt daher, dass die Flussschläuche aufgrund der Thermokraft auch eine Bewegungskomponente senkrecht zum Temperaturgradienten haben. Die Kopplung dieser Bewegung zur normalleitenden Flüssigkeit über Dv_n zieht normalleitende Flüssigkeit in diese Richtung und ergibt so einen Beitrag zur transversalen Spannung. Der dritte Term ist der Nernst-Effekt der normalleitenden Flüssigkeit.

Im Folgenden sollen die verschiedenen Beiträge zu S und QB für hydrodynamischen und stoßfreien Limes abgeschätzt werden. Mit $s_v \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ J/Km finden wir für $\frac{s_v}{\Phi_0} \approx 10 - 100$ A/Km. Das Verhältnis der normalleitenden Beiträge zu Thermokraft und Widerstand ergibt

$$\frac{S_n}{\rho_n} \approx \frac{1 \frac{\mu V}{K}}{10^{-2} \mu \Omega \text{cm}} = 100 \text{ A/Km}, \quad (\text{A.33})$$

was vergleichbar mit s_v/Φ_0 ist. Der Faktor

$$\frac{D}{n} \simeq \frac{\omega_0 \tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} \quad (\text{A.34})$$

ist sowohl im hydrodynamischen als auch im stoßfreien Limes klein.

1. Hydrodynamischer Limes ($\omega_0 \tau \ll 1$)

Hier gilt $\tan \alpha_{Hall} \ll 1$ und wir finden

$$\frac{S}{S_n} \simeq \frac{\rho}{\rho_n}, \quad (\text{A.35})$$

$$QB \simeq \rho \frac{s_v}{\Phi_0}. \quad (\text{A.36})$$

Gleichung A.35 stimmt gut mit den experimentellen Messungen an Hochtemperatur-Supraleitern überein. Kleinere Abweichungen sind auf den endlichen Hall-Winkel zurückzuführen. Gleichung A.36 ist die übliche Verknüpfung des Nernst-Koeffizienten mit dem Widerstand des Flussfließens und der Transportentropie. Sie wird häufig benutzt, um die Transportentropie aus den experimentellen Daten zu extrahieren.

2. Stoßfreier Limes ($\omega_0 \tau \gg 1$)

In diesem Limes ist der spektrale Fluss bei tiefen Temperaturen unterdrückt, so dass $\gamma \approx \pi n$ gilt. Dies bedeutet auch $\tan \alpha_{Hall} \gg 1$ und wir erhalten

$$S \simeq \tan \alpha_{Hall} \cdot QB \simeq \tan \alpha_{Hall} \cdot \rho \frac{s_v}{\Phi_0} = \frac{B s_v}{\pi n}. \quad (\text{A.37})$$

Wegen der Abwesenheit des spektralen Flusses bei tiefen Temperaturen trägt nur die von den Flussschläuchen getragene Wärme zu den thermomagnetischen Effekten bei. Da $\tan \alpha_{Hall} \gg 1$ ist, bewegen sich die Flussschläuche fast senkrecht zum Temperaturgradienten und die Thermokraft ist größer als der Nernst-Koeffizient. Betrachten wir nun den Wärmestrom in diesem Limes im Falle einer Fluss Schlauchbewegung aufgrund eines elektrischen Stroms. Der mit den bewegten Flussschläuchen assoziierte Wärmestrom ist

$$\mathbf{j}_h^v \approx n_v s_v T \mathbf{v}_L, \quad (\text{A.38})$$

mit $n_v = \frac{B}{\Phi_0}$ als Dichte der Flussschläuche. Bei tiefen Temperaturen gilt $n_S \approx n$ und $\mathbf{v}_L \approx \mathbf{v}_S = \frac{\mathbf{j}_S}{ne}$. Daraus folgt

$$\mathbf{j}_h^v \approx \frac{B s_v T \mathbf{j}_S}{\pi n} = \Pi \mathbf{j}_S,$$

wobei Π der Peltier-Koeffizient ist. Der Vergleich mit Gleichung A.37 ergibt $\Pi = ST$, wie von den Onsager-Relationen gefordert.

Der Einfluss der Thermokraft kann verstanden werden, wenn man annimmt, dass der normalleitende Strom keine Kraft senkrecht zu den Flussschläuchen hervorrufen kann, der Suprastrom hingegen schon. Werden die obigen Rechnungen mit dieser Annahme

wiederholt, so lässt sich zeigen, dass

$$S = \frac{\rho}{\rho_n} S_n G \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right). \quad (\text{A.39})$$

Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen und zeigt, dass die Kräfte zwischen den Flussschläuchen und dem normalleitenden Strom essentiell für das Verständnis der longitudinalen magnetischen Effekte ist. Da der spektrale Fluss von der Elektronendichte n im Flussschlauchkern abhängt, führt dies zu einer von $G(\Delta/k_B T)$ unabhängigen Thermokraft.

Im Folgenden wollen wir den Einfluss des Pinnings abschätzen. In den Hochtemperatur-Supraleitern ist dieser Einfluss oberhalb der sogenannten Irreversibilitätslinie eher schwach. Flussschlauchbewegung aufgrund eines Temperaturgradienten kann experimentell in einem großen Temperatur- und Feldbereich nachgewiesen werden. In den konventionellen Supraleitern sind die Pinningkräfte viel ausgeprägter, so dass thermomagnetische Effekte nur in einem schmalen Temperaturbereich beobachtet werden können. Wir erwarten, dass der wesentliche Einfluss des Pinnings die Reduktion des *flux-flow*-Widerstandes ist. Dies führt nach den Gleichungen A.35 und A.36 zu einer Abnahme der Nernst- und Seebeck-Spannungen. Andererseits sollten Transportentropie und thermischer Hall-Winkel sowie das Verhältnis von S und ρ unbeeinflusst vom Pinning bleiben. Diese Annahme stimmt mit experimentellen Beobachtungen überein.

Literaturverzeichnis

- [1] E.H. Hall. American Journal of Mathematics **2**, 287 (1879).
- [2] B.R. Judd. *The Hall effect in the context of nineteenth-century physics*. In *The Hall effect and Its Applications*, C.L. Chien und C.R. Westgate, Herausgeber Seite 517. Plenum Press New York and London 1980.
- [3] C.M. Hurd. *The Hall Effect in Metals and Alloys*. Plenum Press, New York-London 1972.
- [4] R. Karplus und J.M. Luttinger. Physical Review **95**(5), 1154 (1954).
- [5] J. Smit. Physica **21**, 877 (1955).
- [6] J. Smit. Physica **24**, 39 (1958).
- [7] L. Berger. Physical Review B **2**(11), 4559 (1970).
- [8] J. Kondo. Progress of Theoretical Physics **27**(4), 772 (1962).
- [9] F.E. Maranzana. Physical Review **160**(2), 421 (August 1967).
- [10] S.N. Kaul. Physical Review B **20**(12), 5122 (1979).
- [11] C.M. Hurd. *Pressing Electricity: A Hundred Years of Hall Effect*. In *The Hall Effect and Its Applications*, C.L. Chien und C.R. Westgate, Herausgeber. Plenum Press, New York - London 1980.
- [12] K. v. Klitzing, G. Dorda und M. Pepper. Physical Review Letters **45**(6), 454 (1980).
- [13] H.L. Stormer, D.C. Tsui und A.C. Gossard. Reviews of Modern Physics **71**(2), 298 (1999).
- [14] D.C. Tsui, H.L. Stormer und A.C. Gossard. Physical Review Letters **48**, 1559 (1982).
- [15] R.B. Laughlin. Physical Review Letters **50**, 1395 (1983).
- [16] O. Hannaway. *E.H. Hall and physics at Hopkins: The background to discovery*. In *The Hall Effect and Its Applications*, C.L. Chien und C.R. Westgate, Herausgeber Seite 509. Plenum Press New York and London 1980.
- [17] B.E. Kane. Nature **393**, 133 (1998).

- [18] G.A. Prinz. *Science* **282**, 1660 (1998).
- [19] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno und K. Ohtani. *Nature* **408**, 944 (2000).
- [20] F. Song und G. Bergmann. *Physical Review Letters* **88**, 167202 (2002).
- [21] J.E. Hirsch. *Physical Review Letters* **83**(9), 1834 (1999).
- [22] S. Zhang. *Physical Review Letters* **85**(2), 393 (2000).
- [23] J.G. Bednorz und K.A. Müller. *Zeitschrift für Physik B - condensed matter* **64**, 189 (1986).
- [24] N.P. Ong. *The Hall Effect and its Relation to other Transport Phenomena in the Normal State of the High-Temperature Superconductors*. In *Physical properties of high temperature superconductors II*, D.M. Ginsberg, Herausgeber. World Scientific 1990.
- [25] Y. Iye. *Transport Properties of High- T_c Cuprates*. In *Physical properties of high temperature superconductors III*, D.M. Ginsberg, Herausgeber. World Scientific 1992.
- [26] G.H. Jonker und J.H. Van Santen. *Physica* **16**, 337 (1950).
- [27] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh und L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [28] C. Zener. *Physical Review* **82**(3), 403 (1951).
- [29] P.W. Anderson und H. Hasegawa. *Physical Review* **100**(2), 675 (1955).
- [30] P.-G. De Gennes. *Physical Review* **118**(1), 141 (1960).
- [31] P. Matl, N.P. Ong, Y.F. Yan, Y.Q. Li, D. Studebaker, T. Baum und G. Doubinina. *Physical Review B* **57**(17), 10248 (1998).
- [32] G. Jakob, F. Martin, W. Westerburg und H. Adrian. *Physical Review B* **57**(17), 10252 (1998).
- [33] S.H. Chun, M.B. Salamon und P.D. Han. *Physical Review B* **59**(17), 11155 (1999).
- [34] J. Ye, Y.B. Kim, A.J. Millis, B.I. Shraiman, P. Majumdar und Z. Tesanovic. *Physical Review Letters* **83**(18), 3737 (1999).
- [35] E. Müller-Hartmann und E. Dagotto. *Physical Review B* **54**(10), 6819 (1996).
- [36] L.B. Ioffe und A.I. Larkin. *International Journal of Modern Physics B* **2**(2), 203 (1988).
- [37] L.B. Ioffe, G.B. Lesovik und A.J. Millis. *Physical Review Letters* **77**, 1584 (1996).

-
- [38] S.H. Chun, M.B. Salamon, Y. Lyanda-Geller, P.M. Goldbart und P.D. Han. *Physical Review Letters* **84**(4), 757 (2000).
- [39] Y. Lyanda-Geller, S.H. Chun, M.B. Salamon, P.M. Goldbart, P.D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu und Y. Tokura. *Physical Review B* **63**, 184426 (2001).
- [40] A.J. Millis, B.L. Shraiman und R. Mueller. *Physical Review Letters* **77**(1), 175 (1996).
- [41] C.M. Varma. *Physical Review B* **54**, 7328 (1996).
- [42] N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase und K. Siratori. *Electronic Conduction in Oxides*. Springer-Verlag 1991.
- [43] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura. *Reviews of Modern Physics* **70**(4), 1039 (1998).
- [44] G.H. Jonker und J.H. Van Santen. *Physica* **19**, 120 (1953).
- [45] M.A. Senaris-Rodriguez und J.B. Goodenough. *Journal of Solid State Chemistry* **118**, 323 (1995).
- [46] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P.G. Schultz und X.-D. Xiang. *Science* **270**, 273 (1995).
- [47] A.V. Samoilov, G. Beach, C.C. Fu, N.-C. Yeh und R.P. Vasquez. *Journal of Applied Physics* **83**(11), 6998 (1998).
- [48] A.V. Samoilov, G. Beach, C.C. Fu, N.-C. Yeh und R.P. Vasquez. *Physical Review B* **57**(22), R14032 (1998).
- [49] P. Ravindran, P.A. Korzhavyi, H. Fjellvag und A. Kjekshus. *Physical Review B* **60**(24), 16423 (1999).
- [50] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- [51] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. B.G. Teubner Stuttgart 1993.
- [52] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing 1976.
- [53] H.B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley New York 2. Auflage 1985.
- [54] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press 1962.
- [55] A.A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. North-Holland 1988.
- [56] N.V. Volkenshtein, V.P. Dyakina und V.E. Startsev. *physica status solidi (b)* **57**, 9 (1973).
- [57] T. Kasuya. *Progress of Theoretical Physics* **16**(1), 58 (1956).
- [58] T. van Peski-Tinbergen und A.J. Dekker. *Physica* **29**, 917 (1963).

- [59] I. Mannari. Progress of Theoretical Physics **22**(3), 335 (1959).
- [60] I.A. Campbell und A. Fert. *Transport Properties of Ferromagnets*. In *Ferromagnetic Materials*, E.P. Wohlfahrth, Herausgeber Band 3 Seite 747. North-Holland Publishing Company 1982.
- [61] A.W. Smith und A.W. Smith. Physical Review **5**, 35 (1915).
- [62] E.M. Pugh. Physical Review **36**, 1503 (1930).
- [63] S.P. McAlister und C.M. Hurd. Journal of Applied Physics **50**(11), 7526 (1979).
- [64] J.M. Luttinger. Physical Review **112**(3), 739 (1958).
- [65] L. Berger. Physical Review **177**(2), 790 (1969).
- [66] A. Fert. Le Journal de Physique - Letters **35**, L-107 (1974).
- [67] E.I. Kondorskii, A.V. Cheremushkina und N. Kurbaniyazov. Soviet Physics Solid State **6**(2), 422 (1964).
- [68] J.M. Lavine. Physical Review **123**(4), 1273 (1961).
- [69] A. Crepieux und P. Bruno. Physical Review B **64**, 014416 (2001).
- [70] J. Zittartz. private mitteilung.
- [71] S. Legvold, F.H. Spedding, F. Barson und J.F. Elliott. Reviews of Modern Physics **25**(1), 129 (1953).
- [72] R.S. Lee und S. Legvold. Physical Review **162**(2), 431 (1967).
- [73] Yu. P. Irkhin und S.S. Abel'skii. Soviet Physics Solid State **6**(2), 1283 (1964).
- [74] Yu. Kagan und L.A. Maksimov. Soviet Physics Solid State **7**(2), 422 (1965).
- [75] Y. Tokura und N. Nagaosa. Science **288**, 462 (2000).
- [76] C. Zener. Physical Review **82**(3), 403 (1951).
- [77] K. Kubo und N. Ohata. Journal of the Physical Society of Japan **1**, 21 (33 1972).
- [78] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima und Y. Tokura. Physical Review Letters **75**(1), 109 (1995).
- [79] J.-H. Park, C.T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian und Y.U. Idzerda. Physical Review Letters **76**(22), 4215 (1996).
- [80] A.P. Ramirez. Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 8171 (1997).
- [81] C.N.R. Rao, A. Aruljai, A.K. Cheetham und B. Raveau. Journal of Physics: Condensed Matter **12**, R83 (2000).
- [82] M.B. Salamon und M. Jaime. Reviews of Modern Physics **73**, 583 (2001).
- [83] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong und B. Batlogg. Physical Review Letters **77**(10), 2041 (1996).

- [84] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao und S.-W. Cheong. *Physical Review Letters* **75**(18), 3336 (1995).
- [85] A.J. Millis und P.B. Littlewood. *Physical Review Letters* **74**(25), 5144 (1995).
- [86] T. Holstein. *Physical Review* **124**(5), 1329 (1961).
- [87] P. Wagner, D. Mazilu, L. Trappeniers, V.V. Moschalkov und Y. Bruynseraede. *Physical Review B* **55**(22), 14721 (1997).
- [88] M. Jaime, H.T. Hardner, M.B. Salamon, M. Rubinstein, P. Dorsey und E. Emin. *Physical Review Letters* **78**(5), 951 (1997).
- [89] P. Mandal, K. Bärner, L. Haupt, A. Poddar, R. von Helmholt, A.G.M. Jansen und P. Wyder. *Physical Review B* **57**(17), 10256 (1998).
- [90] C. Mitze, C. Osthöver, F. Voges, U. Hasenkox, R. Waser und R.R. Arons. *Solid State Communications* **109**, 189 (1999).
- [91] M. Ziese und C. Sritiwarawong. *Europhysics Letters* **45**(2), 256 (1999).
- [92] S.H. Chun, M.B. Salamon, M. Jaime, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne und A. Revcolevschi. *Physica B* **284-288**, 1442 (2000).
- [93] S.H. Chun, M.B. Salamon, Y. Tomioka und Y. Tokura. *Physical Review B* **61**(14), 9225 (2000).
- [94] H.C. Yang, L.M. Wang und H.E. Horng. *Physical Review B* **64**, 174415 (2001).
- [95] W.E. Pickett und D.J. Singh. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **172**, 237 (1997).
- [96] K. Ohgushi, S. Murakami und N. Nagaosa. *Physical Review B* **62**(10), 6065 (2000).
- [97] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa und Y. Tokura. *Science* **291**, 2573 (2001).
- [98] N.D. Mermin. *Reviews of Modern Physics* **51**, 591 (1979).
- [99] M.J. Calderon und L. Brey. *Physical Review B* **63**, 054421 (2001).
- [100] B. Büchner. private mitteilung.
- [101] H. Kierspel. *Entwicklung und Aufbau eines hochauflösenden Kalorimeters und Messungen der spezifischen Wärme von Hochtemperatursupraleitern in Magnetfeldern bis 16 T*. Dissertation, Universität zu Köln 1996.
- [102] M. Hofmann. *Anomalous Heat Transport in Low-Dimensional Quantum Spin Systems*. Dissertation, Universität zu Köln 2001.
- [103] S. Uhlenbruck. *Transporteigenschaften von dotierten Manganaten*. Dissertation, Universität zu Köln 2000.

- [104] C. Hanebeck. *Aufbau eines Durchflusskryostaten und Untersuchungen des Magnetowiderstands von $La_{1-x-y}Eu_xSr_yCoO_3$* . Diplomarbeit, Universität zu Köln 2002.
- [105] C. Noae. *Elektrische Transportmessungen an $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ -Filmen und an Hochtemperatursupraleitern im normalleitenden Zustand*. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1997.
- [106] S. Posse. *Anormaler Halleffekt von Uran in intermetallischen Verbindungen und Legierungen*. Diplomarbeit, Universität zu Köln 1986.
- [107] M. Kriener. *Magnetische Untersuchungen an dotiertem $LaCoO_3$* . Diplomarbeit, Universität zu Köln Februar 2001.
- [108] J. Baier. *Magnetische Suszeptibilität von Selten-Erd dotiertem $LaCOO_3$* . Diplomarbeit, Universität zu Köln 2002.
- [109] R. Klingeler. Dissertation, in vorbereitung. 2002.
- [110] M. Hücker. *Aufbau eines Hochfeldmagnetometers und Studium der magnetischen Ordnung in dotiertem La_2CuO_4* . Dissertation, Universität zu Köln 1999.
- [111] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman & Hall 1998.
- [112] J.A. Osborn. Physical Review **67**(11 and 12), 351 (1945).
- [113] S.H. Chun, M.B. Salamon und P.D. Han. Journal of Applied Physics **85**(8), 5573 (1999).
- [114] C. Zobel. *Einkristallpräparation, Magnetismus und Transporteigenschaften von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$* . Dissertation, Universität zu Köln 2002.
- [115] P.M. Raccach und J.B. Goodenough. Physical Review **155**, 932 (1967).
- [116] G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield und D.E. Williams. Journal of Physics C: Solid State Physics **21**, 2871 (1988).
- [117] S. Sugano, Y. Tanaba und H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press New York and London 1970.
- [118] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi und Y. Tokura. Physical Review B **53**(6), 2926 (1996).
- [119] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii und G.A. Sawatzky. Physical Review B **54**(8), 5309 (1996).
- [120] S. Yamaguchi, Y. Okimoto und Y. Tokura. Physical Review B **55**(14), 8666 (1997).
- [121] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, G. Rama Rao, V.G. Jadhao und C.N.R. Rao. Physical Review B **6**(3), 1021 (1972).

- [122] M. Itoh, I. Natori, S. Kubato und K. Motoya. Journal of the Physical Society of Japan **63**(4), 1486 (1994).
- [123] S. Stolen, F. Gronvold und H. Brinks. Physical Review B **55**(21), 14103 (1997).
- [124] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura und H. Takagi. Physical Review B **58**(4), 1699 (1998).
- [125] P. Ravindran, H. Fjellvag, A. Kjekshus, P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz. Journal of Applied Physics **91**(1), 291 (2002).
- [126] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler und A. Revcolevschi. Physical Review B **66**(2), 402 (2002).
- [127] P.W. Anderson. Physical Review **115**(1), 2 (1959).
- [128] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, G. Rama Rao und V.G. Jadhao. Physical Review B **12**(7), 2832 (1975).
- [129] K. Binder und A.P. Young. Reviews of Modern Physics **58**(4), 801 (1986).
- [130] J.A. Mydosh. *Spin Glasses - An Experimental Introduction*. Taylor & Francis London - Washington, DC 1993.
- [131] M. Kriener. Dissertation, in vorbereitung.
- [132] R. Mahendiran und A.K. Raychaudhuri. Physical Review B **54**(22), 16044 (1996).
- [133] A. Reichl. *Präparation und Charakterisierung von iso- und heterovalent dotierten LaCO₃-Einkristallen*. Diplomarbeit, Universität zu Köln 2002.
- [134] A.V. Samoilov und N.-C. Yeh und R.P. Vasquez. *Giant Ferromagnetic Hall Coefficient in La_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃* Band 474 von *MRS Symposia Proceedings* Seite 247. Materials Research Society Pittsburgh 1997.
- [135] V.G. Prokhorov, Y.P. Lee, K.W. Kim, V.M. Ishchuk und I.N. Chukanova. Applied Physics Letters **80**(13), 2353 (2002).
- [136] B.L. Al'tshuler und A.G. Aronov. JETP Letters **50**(5), 968 (1979).
- [137] S.A. Baily, M.B. Salamon, Y. Kobayashi und K. Asai. Applied Physics Letters **80**(17), 3138 (2002).
- [138] J. Mira, J. Rivas, M. Vazquez, J.M. Garcia-Beneytez, J. Arcas, R.D. Sanchez und M.A. Senaris-Rodriguez. Physical Review B **59**(1), 123 (1999).
- [139] R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, A. Chainani und D.D. Sarma. Journal of Physics: Condensed Matter **7**, 561 (1995).
- [140] W. Kierspe, R. Kohlhaas und H. Gonska. Zeitschrift für angewandte Physik **24**, 28 (1967).

- [141] S. Vonsovskii. *Magnetism II* Kapitel 25, Seite 1109. John Wiley & Sons New York Toronto 1974.
- [142] W. Westerburg, D. Reisinger und G. Jakob. *Physical Review B* **62**(2), R767 (2000).
- [143] H. Yanagihara, M.B. Salamon, Y. Lyanda-Geller, Sh. Xu und Y. Moritomo. *Physical Review B* **64**, 214407 (2001).
- [144] Y. Taguchi und Y. Tokura. *Physical Review B* **60**(14), 10280 (1999).
- [145] L. Klein, J.S. Dodge, C.H. Ahn, G.J. Snyder, T.H. Geballe, M.R. Beasley und A. Kapitulnik. *Physical Review Letters* **77**(13), 2774 (1996).
- [146] K. Suzuki und P.M. Tedrow. *Physical Review B* **58**(17), 11597 (1998).
- [147] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi und Y. Tokura. *Physical Review B* **61**(1), 422 (2000).
- [148] M.J. Rice. *Physical Review Letters* **20**(25), 1439 (1968).
- [149] K. Kadowaki und S.B. Woods. *Solid State Communications* **58**(8), 507 (1986).
- [150] I. Mannari. *Physics Letters* **26A**(3), 134 (1968).
- [151] F.C. Zumsteg und R.D. Parks. *Physical Review Letters* **24**(10), 520 (1970).
- [152] R. Roussev und A.J. Millis. *Physical Review Letters* **84**(10), 2279 (2000).
- [153] L. Klein, J.S. Dodge, T.H. Geballe, M.R. Beasley und A. Kapitulnik. *Physical Review Letters* **84**(10), 2280 (2000).
- [154] H. Yanagihara, W. Cheong, M.B. Salamon, Sh. Xu und Y. Moritomo. *Physical Review B* **65**, 092411 (2002).
- [155] D.L. Connely, J.S. Loomis und D.E. Mapother. *Physical Review B* **3**(3), 924 (1971).
- [156] M. Paraskevopoulos, J. Hemberger, A. Krimmel und A. Loidl. *Physical Review B* **63**, 224416 (1999).
- [157] M.E. Fischer und J.S. Langer. *Physical Review Letters* **20**(13), 665 (1968).
- [158] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani und J.B. Goodenough. *Physical Review B* **59**(2), 1068 (1999).
- [159] N. Furukawa. *Journal of the Physical Society of Japan* **63**(9), 3214 (1994).
- [160] S. Yamaguchi, H. Taniguchi, H. Takagi, T. Arima und Y. Tokura. *Journal of the Physical Society of Japan* **64**(6), 1885 (1995).
- [161] P. Majumdar und P.B. Littlewood. *Nature* **395**, 479 (1998).
- [162] P. Majumdar und P. Littlewood. *Physical Review Letters* **81**(6), 1314 (1998).

- [163] P. Littlewood und P. Majumdar. *Journal of Superconductivity* **12**(1), 277 (1999).
- [164] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und N. Furukawa. *Journal of the Physical Society of Japan* **63**(11), 3931 (1994).
- [165] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und Y. Tokura. *Physical Review B* **51**(20), 14103 (1995).
- [166] N. Schittner. Diplomarbeit, in vorbereitung.
- [167] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Auflage, I/1*. Springer Verlag Berlin 1950.
- [168] H. Tjeng. private mitteilung.
- [169] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda und M. Takano. *Physical Review B* **56**(3), 1290 (1997).
- [170] J. Okamoto, H. Miyauchi, T. Sekine, T. Shidara, T. Koide, K. Amemiya, A. Fujimori, T. Saitoh, A. Tanaka, Y. Takeda und M. Takano. *Physical Review B* **62**(7), 4455 (2000).
- [171] R.H. Potze, G.A. Sawatzky und M. Abbate. *Physical Review B* **51**, 11501 (1995).
- [172] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen und K.H.J. Buschow. *Physical Review Letters* **50**(25), 2024 (1983).
- [173] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh und T. Venkatesan. *Nature* **392**, 794 (1998).
- [174] M.S. Laad, L. Craco und E. Müller-Hartmann. *Physical Review B* **64**, 214421 (2001).
- [175] T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka, Y. Taguchi und Y. Tokura. *Physical Review Letters* **81**(15), 3203 (1998).
- [176] M. Galffy. *Galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte in Hochtemperatur-Supraleitern*. Dissertation, Universität zu Köln 1990.
- [177] T. Katsufuji, H.Y. Hwang und S.-W. Cheong. *Physical Review Letters* **84**(9), 1998 (2000).
- [178] S. Yoshii, S. Iikubo, T. Kageyama, K. Oda, Y. Kondo, K. Murata und M. Sato. *Journal of the Physical Society of Japan* **69**(12), 3777 (2000).
- [179] S. Iikubo, S. Yoshii, T. Kageyama, K. Oda, Y. Kondo, K. Murata und M. Sato. *Journal of the Physical Society of Japan* **70**(1), 212 (2001).
- [180] H. Yanagihara und M.B. Salamon. cond-mat/0206426 (2002).
- [181] M. Izumi, K. Nakazawa, T. Bando, Y. Yoneda und H. Terauchi. *Journal of the Physical Society of Japan* **66**(12), 3893 (1997).

- [182] H.C. Yang, S.H. Liu, L.M. Wang und H.E. Horng. *Journal of Applied Physics* **85**(8), 5792 (1999).
- [183] L. Klein, J.R. Reiner, T.H. Geballe, M.R. Beasley und A. Kapitulnik. *Physica B* **281**, 608 (2000).
- [184] L. Klein, J.R. Reiner, T.H. Geballe, M.R. Beasley und A. Kapitulnik. *Physical Review B* **61**(12), 7842 (2000).
- [185] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura und Y. Tokura. *Nature* **395**, 677 (1998).
- [186] B.L.T. Plourde, D.J. Van Harlingen, D.Y. Vodolazov, R. Besseling, M.B.S. Hesselberth und P.H. Kes. *Physical Review B* **64**, 014503 (2001).
- [187] J.M. Graybeal und M.R. Beasley. *Physical Review Letters* **56**(2), 173 (1986).
- [188] M.C. Hellerqvist, D. Ephron, W.R. White, M.R. Beasley und A. Kapitulnik. *Physical Review Letters* **76**(21), 4022 (1996).
- [189] S.J. Turneaure, T.R. Lemberger und J.M. Graybeal. *Physical Review Letters* **84**(5), 987 (2000).
- [190] Michael Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Singapore 1996.
- [191] C. Hohn, M. Galfy und A. Freimuth. *Physical Review B* **50**(21), 15875 (1994).
- [192] R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, H.W. Zandbergen, R. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki und S. Uchida. *Nature* **367**, 252 (1994).
- [193] A. Andreone, C. Aruta, M. Iavarone, F. Palomba, M.L. Russo, M. Salluzo, R. Vaglio, A. Cassinese, M.A. Hein, T. Kaiser, G. Müller und M. Perpeet. *Physica C* **319**, 141 (1999).
- [194] A. Amici, P. Thalmeier und P. Fulde. *Physical Review Letters* **84**(8), 1800 (2000).
- [195] K. Izawa, A. Shibata, Y. Matsuda, Y. Kato, H. Takeya, K. Hirata, C.J. van der Beek und M. Konczykowski. *Physical Review Letters* **86**(7), 1327 (2001).
- [196] K. Maki, P. Thalmeier und H. Won. *Physical Review B* **65**, 140502 (2002).
- [197] K. Häse, B. Holzapfel und L. Schultz. *Chemical Physics* **288**, 28–32 (1997).
- [198] P. Mandal und K. Winzer. *Solid State Communications* **103**(12), 679 (1997).
- [199] V.N. Narozhnyi, V.N. Kochetkov, A.V. Tsvyashchenko und L.N. Fomicheva. *Journal of Low Temperature Physics* **105**(5/6), 1647 (1996).
- [200] K.O. Cheon, I.R. Fisher, V.G. Kogan und P.C. Canfield. *Physical Review B* **58**(10), 6463 (1998).

- [201] S.V. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke und K. Krug. *Physical Review Letters* **80**(8), 1730 (1998).
- [202] V.N. Narozhnyi, J. Freudenberger, V.N. Kochetkov, K.A. Nenkov, G. Fuchs, A. Handstein und K.-H. Müller. *Physical Review B* **59**(22), 14762 (1999).
- [203] L. Bauernfeind, W. Widder und H.F. Braun. *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [204] L. Bauernfeind, W. Widder und H.F. Braun. *Journal of Low Temperature Physics* **105**(5/6), 1605 (1996).
- [205] H.F. Braun. *Superconductivity and magnetism in ruthenocuprates and borocarbides*. In *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*, K.-H. Müller und V.N. Narozhnyi, Herausgeber Seite 233 Dordrecht 2001. Kluwer Academic Publishers.
- [206] C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R.K. Kremer, D.R. Noakes, C.E. Stronach und E.J. Ansaldo. *Physical Review B* **59**(21), 14099 (1999).
- [207] W.E. Pickett, R. Weht und A.B. Shick. *Physical Review Letters* **83**(18), 3713 (November 1999).
- [208] C. Bernhard, J.L. Tallon, E. Brücher und R.K. Kremer. *Physical Review B* **61**(22), 14960 (2000).
- [209] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yosida, S. Nishizahki, T. Fujita, J.G. Bednorz und F. Lichtenberg. *Nature* **372**, 532 (1994).
- [210] T.C. Gibb, R. Treatrex, N.N. Greenwood, D.C. Puxley und K.G. Snowdon. *Journal of Solid State Chemistry* **11**, 17 (1974).
- [211] A. Fainstein, E. Winkler, A. Butera und J. Tallon. *Physical Review B* **60**(18), 12597 (1999).
- [212] J.W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard und J.L. Tallon. *Physical Review B* **61**(22), 14964 (June 2000).
- [213] L. Bauernfeind. *Supraleitung und Magnetismus in rutheniumhaltigen Kupraten*. Dissertation, Universität Bayreuth 1998.
- [214] A.C. McLaughlin und J.P. Attfield. *Physical Review B* **60**(21), 14605 (1999).
- [215] A.C. McLaughlin, W. Zhou und J.P. Attfield. *Physical Review B* **60**(10), 7512 (1999).
- [216] P.W. Klamut, B. Dabrowski, M. Maxwell, J. Mais, O. Chmaissem, R. Kruk, R. Kmieć und C.W. Kimball. *Physica C* **341-348**, 455 (2000).
- [217] J.L. Tallon, C. Bernhard und J.W. Loram. *Journal of Low Temperature Physics* **117**(3/4), 823 (1999).

- [218] J.E. McCrone, J.R. Cooper und J.L. Tallon. *Journal of Low Temperature Physics* **117**(5/6), 1199 (1999).
- [219] O. Chmaissem, J.D. Jorgensen, H. Shaked, P. Dollar und J.L. Tallon. *Physical Review B* **61**(9), 6401 (2000).
- [220] A. Freimuth und M. Zittartz. *Physical Review Letters* **84**(21), 4978 (2000).
- [221] G.E. Volovik. *JETP Letters* **57**, 244 (1993).
- [222] N.B. Kopnin, G.E. Volovik und Ü. Parts. *Europhysics Letters* **32**(8), 651 (1995).
- [223] M. Stone. *Physical Review B* **54**(18), 13222 (1996).
- [224] C. Caroli, P.G. de Gennes und J. Matricon. *Physics Letters* **9**, 307 (1964).
- [225] N.B. Kopnin und A.V. Lopatin. *Physical Review B* **51**(21), 15291 (1995).
- [226] T.D.C. Bevan, A.J. Manninen, J.B. Hook und H.E. Hall. *Journal of Low Temperature Physics* **109**(3/4), 423 (1997).
- [227] M. Galfy, A. Freimuth und U. Murek. *Physical Review B* **41**(16), 11029 (1990).
- [228] T.T.M. Palstra, B. Batlogg, L.F. Schneemeyer und J.V. Waszczak. *Physical Review Letters* **64**(25), 3090 (1990).
- [229] M. Zeh, H.-C. Ri, F. Kober, R.P. Huebener und A.V. Ustinov. *Physical Review Letters* **64**(26), 3195 (1990).
- [230] E.B. Sonin. *Physical Review B* **55**(1), 485 (1997).

Abstract

The goal of this thesis is the systematic investigation of electrical transport properties of doped cobaltates ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, with $\text{A}=\text{Sr}$ or Ca and $0.18 \leq x \leq 0.30$). Within the doping range in question the specimens showed the characteristics expected for ferromagnetic metals. The resistivity is proportional to T^2 over a wide temperature range below the ferromagnetic transition temperature. In the derivative of the resistance we find a divergence-like behavior. The usual relation between the magnetoresistance and the magnetization just above the transition temperature is confirmed.

All specimen showed a rather large anomalous Hall-effect which depends on the resistivity in a wide range of temperatures, as expected from the classical theory. The existence of a finite anomalous Hall-coefficient at low temperatures is rather unusual for ferromagnetic metals. However, it can be ascribed to the high residual resistivity. Compared to the manganates, the impact of a Berry-phase on the anomalous Hall-effect can be neglected. Also the influence of the double-exchange mechanism on the transport properties is relatively small. Therefore a description of the transport in a band model for the cobaltates is discussed. On the basis of comparisons with electrical properties of similar systems, a half-metallic state might be appropriate.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von dotierten Kobaltaten ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, mit $\text{A}=\text{Sr}$ oder Ca und $0.18 \leq x \leq 0.30$). Im untersuchten Dotierungsbereich zeigen die Systeme die für ein ferromagnetisches Metall erwarteten Eigenschaften. Der Widerstand ist in einem weiten Temperaturbereich unterhalb der ferromagnetischen Übergangstemperatur proportional zum Quadrat der Temperatur. In der Ableitung des Widerstandes findet sich bei der Übergangstemperatur ein divergenzartiges Verhalten. Die Relation zwischen dem Magnetwiderstand und der Magnetisierung kurz oberhalb der Übergangstemperatur ist erfüllt.

Alle untersuchten Systeme zeigen einen ziemlich großen anomalen Hall-Effekt, der über einen weiten Temperaturbereich vom Widerstand bestimmt wird, was durch die klassische Theorie beschrieben wird. Die im Vergleich zu den ferromagnetischen Metallen ungewöhnliche Existenz eines endlichen anomalen Hall-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen wird auf den hohen Restwiderstand der Systeme zurückgeführt. Im Vergleich zu den Manganaten kann kein Einfluss der Berry-Phase auf den anomalen Hall-Effekt bestätigt werden. Der Einfluss des Doppelaustausch-Mechanismus auf den Transport ist relativ klein, so dass eine Beschreibung des Transports in einem Bänder-Modell für die Kobaltate diskutiert wird. Dabei ist möglicherweise aufgrund von Vergleichen mit den Eigenschaften ähnlicher Systeme ein halb-metallischer ferromagnetischer Zustand anzunehmen.

Offizielle Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. A. Freimuth betreut worden.

Köln, im Februar 2003

Marc Alexander Zittartz

Liste der Teilveröffentlichungen

- Tagungsbeiträge auf den Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Arbeitskreis Festkörperphysik, 1999 bis 2002
- M. Zittartz and A. Freimuth, *Spectral Flow and Vortex Dynamics in a Temperature Gradient*, Physical Review Letters, **84**, 4978 (2000)

Danksagung

En dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die mit mir zusammen gearbeitet, gelötet, gesungen, gestrichen, gezeichnet, geübt, geplappert, gegessen, geächzt, gedacht, gefroren, getratscht, gegeben, geordnet, gegrölt, geschlafen, geholfen, gejammert, geklopft, gelabert, gelobt, geschwitzt, gelüstet, gemessen, gebohrt, genossen, geplaudert, gespielt, gerieben, geschliffen, getrunken, gesprochen, geschmatzt, geschmeichelt, geschmiert, geschraubt, geschwafelt, geschwänzt, geschwiegen, gelacht, gesetzt, gefunden, geseufzt, gestammelt, gedient, gestikuliert, geschimpft, gesucht, getobt, getragen, gefragt, getrennt, getrommelt, gewählt, geweckt, geräumt, genörgelt, gewichtet, gewogen, gesägt, gewinselt, gewitzelt, geschossen, gewählt, gebellt, gewürfelt, gezankt und gefeiert haben.

Bei der letzten Frühjahrstagung in Regensburg besichtigte unsere Arbeitsgruppe die von König Ludwig von Bayern erbaute Wahlhalle. Dies inspirierte mich dazu, einige besondere Menschen im Institut in tiefer Dankbarkeit aufzunehmen in mein

Physik-Walhalla

Axel Freimuth
Kanadaentdecker

Markus Kriener
Tagungsredner

Marco Windt
Bolometerpolierer

Michael Hoffmann
Panzergeneral

Helmut Gottschalk
Farbenentwickler

Markus Grüninger
Nature-Publisher

Kostas Kordonis
Austauschgriechen

Christian Zobel
Porschezerstörer

Thomas Lorenz
Fremdenlegionär

Andre Reichl
Dä kölsche Haider

Jörg Baier
Lecksucher

Rolf Dommel
Heliumduscher

Sven Kiele
Negerkalle-Imitator

Markus Braden
SLK-Cabriolist

Reinhard Rückamp
Taschenträger

Ralf Müller
Bierverstecker

Harald Kierspel
AP-Schreck

Inge Simons
Fotofee

Matthias Cwik
Cola-Kracher

Vladec Kataev
Russenraser

Und somit verbleibe ich mit lieben Grüßen an alle, die ich nicht erwähnt und denen ich nicht gedankt habe. Ich bin mir sicher, der Kardinal wird euch auf den Pfad des Glaubens bringen und verbleibe in eurem Gedenken hoffentlich als

Marc
der Schöne
Gegenkaiser

Entgegen anderslautenden Gerüchten existiert auch ein Leben ausserhalb des Instituts. Danke an Rainer, Andy, Schatz, Claudia und den Pütz für lange Jahre gemeinsamen Schnitzel- und Mettwurstessens, sowie für ganz besondere Momente im Leben, sie waren ekelhaft aber faszinierend. Harald Müller danke dafür, dass er mir das Tanzen in heruntergekommenen Kellergewölben beigebracht hat.

Ein Danke an meine Familie, besonders meinen Eltern. Beide waren auf ihre besondere Weise eine große Hilfe in der Endpase meiner Dissertation.

Der allerletzte Dank gilt meiner Freundin (und Verlobten) Tanja Busch, die sich die Worte einer belgischen Physikerehefrau über ihren Mann zu Eigen gemacht hat:

“Das ist ein exotisches Exemplar. Das muss man schützen !”