

Röntgenabsorption an $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Manganaten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Stephan Uebe
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2011

Referent: Prof. Dr. H. von Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. W. Wulfhekel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Familie der Manganate	3
2.1	Kristallstruktur	4
2.1.1	Symmetrie der (113)-Manganate	4
2.2	Beschreibung der elektronische Struktur	5
2.2.1	Das rein ionische Modell	5
2.2.2	Kristallfeldtheorie	6
2.2.3	Die Molekülorbitaltheorie	6
2.2.4	Bändermodell	7
2.2.5	Das Hubbard-Modell: Delokalisierte Zustände mit lokaler Coulombwechselwirkung	9
2.3	Der Kolossale Magnetwiderstand	10
2.3.1	Der Doppelaustausch	11
2.3.2	Zusätzliche Beiträge zum CMR	12
3	Röntgenabsorptionsspektroskopie	17
3.1	Theorie	17
3.1.1	NEXAFS vs. EXAFS	17
3.1.2	Anregung und Zerfallskanäle	18
3.1.3	Grenzen der Ein-Teilchen-Näherung; Multipletteffekte	20
3.2	Experimentelles	20
3.2.1	Synchrotronstrahlungsquelle und Strahlrohr	20
3.2.2	Detektionsmethoden	21
3.3	Auswertung der Spektren	23
3.4	Korrektur von Sättigungseffekten	24
4	Das (Pr,La,Ca)MnO₃-System	29
4.1	Kriterien bei der Wahl eines geeigneten CMR-Systems	29
4.1.1	Wie separiert man Lochdotierung x von chemischem Druck y ?	30
4.1.2	Unterschiedliche Phasenübergänge für verschiedene y	31
4.1.3	System geringer Bandbreite	33
4.2	Die Lochdotierserie Pr _{1-x} Ca _x MnO ₃	33

4.2.1	Herstellung der polykristallinen Pellets	34
4.2.2	Charakterisierung - Diffraktion	35
4.2.3	Charakterisierung - chemische Analysen	36
4.2.4	Charakterisierung - <i>in situ</i> durch Elektronenspektroskopie	38
4.3	$(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Einfluss des chemischen Drucks	40
4.3.1	Dünnschichtpräparation durch MAD	40
4.3.2	Bestimmung der Isolator-Metall-Temperatur T_{IM}	42
5	Die Lochdotierserie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	45
5.1	Mn- $L_{2,3}$ -Kanten: Physik der MnO_6 -Oktaeder	45
5.1.1	Änderung der spektralen Form mit Lochdotierung x	45
5.1.2	Berechnete Spektren für die Mn-Kanten	47
5.1.3	Vergleich der experimentellen mit den berechneten Spektren	47
5.1.4	Termschemata der atomaren Zustände des Mn^{3+} und des Mn^{4+} für $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	50
5.2	O- K -Kante: Blick auf die Bandstruktur	51
5.2.1	Die verschiedenen Regionen des O- K -Spektrums	51
5.2.2	Änderung des spektralen Gewichts in den Regionen	53
5.2.3	Die Mn3d-O2p-artige DOS	54
5.3	Konsistenz zwischen der O- K - und den Mn- $L_{2,3}$ -Kanten	55
5.3.1	Experimenteller Nachweis dieser Konsistenz	55
5.3.2	Vorhersagen für die Zustände gemischt-valenter Proben	59
5.4	Interpretation der O2p-DOS unter Ausnutzung der Konsistenz	60
5.4.1	Kleine x : Übergang vom Tripel- zum Einzelpeak	60
5.4.2	Große x : Schulter in der ansteigenden Flanke des Prepeaks	61
5.4.3	Temperaturabhängiges Herauswachsen der Schulter	62
6	Das CMR-Manganat $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	65
6.1	Einfluss des chemischen Drucks: Der IM-Übergang als Funktion von y	65
6.1.1	Entwicklung der O- K -Kanten mit y	65
6.1.2	Mn- $L_{2,3}$ -Kanten als Funktion von y	68
6.2	Der Isolator-Metall-Übergang als Funktion von T	70
6.2.1	Aufspalten des Prepeaks für $T < T_{MI}$	70
6.2.2	Interpretation des Peaksplits durch Jahn-Teller-Verzerrungen	72
6.2.3	Anwachsen des spektralen Gewichts	74
6.3	Die Hysterese der Probe mit $y = 0.3$	75
7	Zusammenfassung	79
	Literaturverzeichnis	81

1 Einleitung

Gemischt-valente Manganate der Zusammensetzung $\text{RE}_x^3+\text{AE}_{1-x}^{2+}\text{MnO}_3$ mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen und zweiwertigen Erdalkali- oder auch Blei-Ionen sind bereits seit der Arbeit von Jonker und van Santen (1950) [1] im Blickpunkt des Forschungsinteresses. Sie entdeckten in diesen Materialsystemen ferromagnetische Ordnung zunächst unerklärter Ursache. Bereits 1951 entwickelte Zener das Modell des Doppelaustausches [2], das eine Erklärung für die ferromagnetische Phase der Manganate bot. Damit war das bis zum damaligen Zeitpunkt grundlegendste Rätsel der Manganate gelöst. Berühmte weiterführende experimentelle Arbeiten sind die Neutronenstreuexperimente von Wollan und Koehler (1955) [3], die bei bestimmten Lochdotierungen x nicht-triviale Ladungsordnungen entdeckten. Bei $x = 0.5$ fanden sie die isolierende CE-Phase mit ferromagnetisch geordneten Zickzack-Ketten vor, die charakteristisch für die meisten halbdotierten Manganate ist.

Erneutes Interesse an den Manganaten kam in den 90er Jahren auf. Starke Magnetwiderstands-Effekte wurden von Kusters *et al.* [4] im $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ - und von Helmolt *et al.* [5] im $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ -System beobachtet. Da die gemessene Änderung der Leitfähigkeit ausgeprägter war als bei dem kurz zuvor entdeckte Riesenmagnetwiderstand in Schichtsystemen aus abwechselnd magnetischen und unmagnetischen Schichten (*giant magnetoresistance*, GMR) [6], wurde der Effekt als Kolossaler Magnetwiderstand (*colossal magnetoresistance*, CMR) bezeichnet. In der darauffolgenden intensiven Suche nach maßgeschneiderten CMR-Materialien wurden Widerstandsänderungen um mehrere Größenordnungen [7] erzielt.

Relativ bald war jedoch klar, dass im Gegensatz zum GMR-Effekt, der heutzutage zum Beispiel in Leseköpfen von Festplatten genutzt wird, die Umsetzung des CMR-Effekts in eine technische Anwendung schwierig sein würde. Während die GMR-Schichtsysteme ihren Widerstand bereits bei kleinen Feldern von 0.01 T ändern [8], benötigen die Manganate Felder von typischerweise 1 T. Zudem skaliert die Stärke des CMR-Effekts mit der Curie-Temperatur T_C des jeweiligen Materials: Je niedriger T_C , desto ausgeprägter die Widerstandsänderung aufgrund des CMR-Effekts.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die elektronische Struktur im Umfeld des CMR-Effekts. Dieser stellt ein interessantes Problem der Grundlagenforschung dar, das im Rahmen der derzeit vorhandenen Modelle für stark korrelierte Elektronensysteme

noch nicht vollständig erklärt werden kann. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie sollen die mikroskopischen Mechanismen, die zu der gewaltigen Widerstandsänderung führen, näher „beleuchtet“ werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei verwandte Dotierserien untersucht werden: $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Das Besondere an diesen beiden Dotierserien ist, dass in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ durch Lochdotierung keine metallische Phase induziert werden kann; vielmehr ist dazu zusätzlich chemischer Druck durch La-Dotierung y erforderlich. Durch unabhängige Wahl von x und y können die beobachteten Effekte und Trends in der elektronischen Struktur direkt auf den jeweils (makroskopisch) variierte Größe zurückgeführt werden. Eine Untersuchung beider Dotierserien über den jeweils kompletten Dotierbereich soll ein möglichst umfassendes Bild des CMR-Effekts gewährleisten.

Im ersten Teil der Arbeit soll eine systematische Studie der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie ein umfassendes Verständnis der $\text{O}2p\text{-Mn}3d$ -Zustandsdichte direkt oberhalb der Fermienergie ermöglichen. Hierzu sollen über den kompletten Dotierbereich O-K- und Mn- $L_{2,3}$ -Spektren aufgenommen werden, wobei die Mn-Spektren durch Multiplett-Rechnungen begleitet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit soll aufbauend auf diesen Ergebnissen die Dotierserie $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ untersucht werden, innerhalb derer durch sukzessives Erhöhen des chemischen Drucks der (vom CMR-Effekt genutzte) Isolator-Metall-Übergang zu höheren T_C -Werten verschoben wird. Besonderes Augenmerk wird hier auf Jahn-Teller-Verzerrungen gelegt, die nach der Ansicht vieler Autoren [9, 10, 11, 12] eine treibende Kraft für die Lokalisierung der Elektronen in der isolierenden Phase und damit für den CMR-Effekts sind.

2 Die Familie der Manganate

Mangan ist ein Übergangsmetall (*transition metal*, TM). Diese Gruppe von Elementen unterscheidet sich von den Hauptgruppenelementen dadurch, dass beim Übergang zur nächsthöheren Kernladungszahl nicht stetig die äußerste Elektronenschale aufgefüllt wird, sondern - bei bereits partieller Besetzung der $(m + 1)s$ -Schale - die md -Schale gefüllt wird. Dies führt im Falle des elementaren Mangans zu einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^54s^2$. Die $3d$ -Zustände des Mangans sind im Vergleich zu den s - und p -Zuständen nahe der Atomkerne lokalisiert [13], ihre gegenseitige intra-atomare Abstoßung wird von den $4s$ -Elektronen abgeschirmt.

Die Manganate gehören zu den $3d$ -Übergangsmetalloxiden (*transition metal oxides*, TMO). In diesen Oxiden haben die Sauerstoffatome die $4s$ -Elektronen des TM in ihre Valenzschalen aufgenommen, die Coulombabstoßung zwischen den $3d$ -Elektronen wird nicht mehr abgeschirmt. Die daraus resultierende starke Korrelation der $3d$ -Elektronen und eine große Anzahl weiterer Wechselwirkungen, die auf einer ähnlichen Energieskala stattfinden, begründen die außergewöhnliche Vielfalt an strukturellen, elektronischen und magnetischen Phasen, die in den TMO vorgefunden wird.

Innerhalb der $3d$ -TMO sind die Manganate von besonderem Interesse, da einige Mitglieder ihrer Familie den CMR-Effekt aufweisen. Diese bereits 1989 beobachtete [4] drastische Abnahme des Widerstands bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung, da bis dato keine Theorie vorliegt, die den Effekt *quantitativ* korrekt beschreibt.

In dieser Arbeit soll der Fokus auf der Kopplung zwischen Elektronen und Kristallgitter liegen, die ein Kandidat zur Erklärung des CMR-Effektes ist. In den Manganaten ist diese Kopplung nicht nur sehr ausgeprägt [9], sondern sie lässt sich auch über einen weiten Bereich durch Änderung externer Parameter wie chemische Zusammensetzung, Druck, Temperatur oder magnetische Felder variieren.

2.1 Kristallstruktur

Die in dieser Arbeit untersuchten Manganate weisen eine Perowskitstruktur der generellen Strukturformel ABO_3 auf. Das zentrale Mangan-Atom auf Gitterplatz B ist umgeben von einem Oktaeder aus 6 Sauerstoffatomen. Die Kristallstruktur besteht aus einer periodischen Anordnung dieser MnO_6 -Oktaeder, wobei jeweils im Raum zwischen vier dieser Oktaeder ein sogenanntes „spacer“-Ion A sitzt (siehe Abbildung 2.1 links). Da dessen Gitterplatz 12-fach mit dem Sauerstoff koordiniert ist, muss es größer als ein typisches Übergangsmetall-Ion sein.

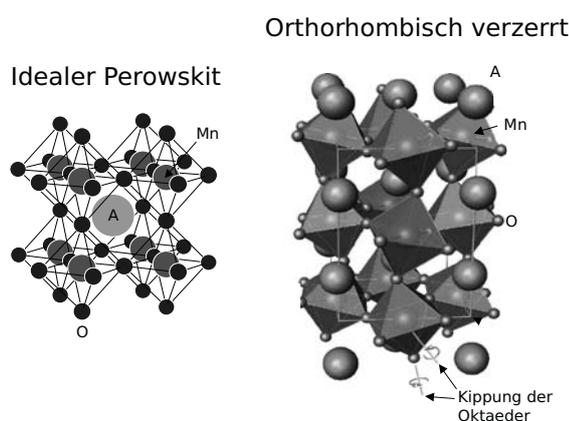


Abbildung 2.1: Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit betrachteten Mn-Perowskitsysteme. Da die A-Ionen im Vergleich mit den Mangan-Ionen zu klein sind, sind die Systeme orthorhombisch verzerrt. Bild nach [14].

Die Manganate mit Perowskit-Struktur stellen nur ein Mitglied einer ganzen Struktur-Familie, der so genannten Ruddlesden-Popper-Serie $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ dar [15]. Die Mitglieder dieser Serie setzen sich zusammen aus n Einheiten mit Perowskitstruktur, auf die eine unmagnetische, nichtleitende AO-Schicht aus spacer- und O^{2-} -Ionen folgt. Die in den in dieser Arbeit betrachteten Perowskitsysteme mit $n = \infty$ (und damit einer (113)-Stöchiometrie) haben keine dieser Zwischenlagen.

2.1.1 Symmetrie der (113)-Manganate

In Abbildung 2.1 wird der Idealfall einer kubischen Perowskitstruktur dargestellt. Bei den meisten Perowskit-Systemen ist jedoch das Verhältnis der Ionenradien der Kationen A und B derart, dass für das System eine niedrigere Symmetrie energetisch günstiger ist.

Im Zuge dieser Optimierung der freien Energie können die Oktaeder verkippen, rotieren, gestaucht oder elongiert werden. Der Grad der Verzerrung kann durch den empirischen Goldschmidt'schen Toleranzfaktor T [16] abgeschätzt werden.

$$T = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

In dieser Formel bezeichnen r_A und r_B den ionischen Radius [17] des jeweiligen Kations und r_O den des Sauerstoff-Anions. Für $T = 1$ nimmt das System eine kubische Struktur an. Mit abnehmendem Toleranzfaktor wird die Gittersymmetrie erst rhomboedrisch ($0.96 < T < 1$) und für $T < 0.96$ orthorhombisch.

Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Manganatsysteme weisen die rechts in Abbildung 2.1 dargestellte orthorhombische Kristallstruktur auf. Aufgrund der nur geringfügigen Abweichung des Toleranzfaktors von 1 werden sie häufig auch als pseudo-kubische Systeme bezeichnet.

Der Toleranzfaktor bestimmt im wesentlichen auch die Mn-O-Mn-Bindungswinkel und damit auch die elektronische Struktur der Manganate. In der orthorhombischen Struktur sind diese Winkel kleiner als 180° , wobei der Bindungswinkel θ innerhalb der orthorhombischen Phase mit dem Toleranzfaktor T abnimmt [18].

2.2 Beschreibung der elektronische Struktur

Die starken Korrelationseffekte, denen die $3d$ -Elektronen unterliegen, machen die Beschreibung ihrer elektronischen Struktur durch ein vereinheitlichtes Modell extrem schwierig. Die theoretische Beschreibung muss vielmehr je nach Materialsystem und Art des Experiments angepasst werden.

2.2.1 Das rein ionische Modell

In erster Näherung lässt sich die elektronische Natur der untersuchten Systeme in einem strikt ionischen, atomaren Bild veranschaulichen. So sind zum Beispiel bei einer $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Probe 70% der A-Gitterplätze durch Pr^{3+} und die verbleibenden 30% durch Ca^{2+} Ionen besetzt. In diesem Modell ohne Hybridisierung der Zustände ist die Oxidationszahl der O^{2-} -Ionen aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs konstant. Damit ergibt sich durch Forderung von Ladungsneutralität eine mittlere Ladungsverteilung von $\text{Pr}_{0.7}^{3+}\text{Ca}_{0.3}^{2+}\text{Mn}^{3.3+}\text{O}_3^{2-}$.

2.2.2 Kristallfeldtheorie

In der Kristallfeldtheorie wird beschrieben, in welcher Art die nächsten Nachbarn durch das von ihnen erzeugte elektrische Potential das TM-Ion beeinflussen. Diese Theorie ist von besonderer Bedeutung, da sie trotz des einfachen Ansatzes bereits qualitativ richtige Erklärungen für wichtige Aspekte der Physik der Manganate liefert.

In der in dieser Arbeit vorliegenden AMnO_3 -Struktur sind die Mn-Ionen von O^{2-} -Oktaedern umgeben. Diese heben durch das von ihnen ausgehende Kristallfeld die Entartung der fünf d -Orbitale wie in Abbildung 2.2 a) gezeigt auf. Bei dem $d_{x^2-y^2}$ - und dem d_{z^2} -Orbital zeigen die Keulen der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit direkt auf die benachbarten O^{2-} -Ionen, wodurch ihre Besetzung energetisch unvorteilhaft ist. Aufgrund ihres Symmetrieverhaltens werden diese als e_g -, und die drei (im vorliegenden oktaedrischen Kristallfeld) energetisch günstiger gelegenen als t_{2g} -Orbitale bezeichnet. Die Größe der sogenannten Kristallfeldaufspaltung $\Delta(\text{CF})$ zwischen e_g - und t_{2g} -Orbitalen wird üblicherweise in eV oder der zu $\Delta(\text{CF})$ direkt proportionalen (historischen) Größe Dq angegeben.

Wenn die e_g -Zustände entartet sind und das e_g -Orbital mit einem Elektron halbbesetzt ist, kann das System seine Gesamtenergie durch eine sogenannte Jahn-Teller-Verzerrung (*Jahn-Teller distortion*, JTD) der Gitterstruktur minimieren. Dadurch wird die Symmetrie des Kristallfeldes von oktaedrisch (O_h) auf tetragonal (D_{4h}) reduziert und die Entartung der e_g -Zustände aufgehoben (zum Teil auch die der t_{2g} -Zustände). In der in Abbildung 2.2 b) oben gezeigten Verzerrung wird das $d_{x^2-y^2}$ - e_g -Orbital energetisch abgesenkt.

2.2.3 Die Molekülorbitaltheorie

Der nächste Schritt zu einer realistischen, jedoch immer noch anschaulichen Beschreibung der elektronischen Struktur besteht darin, den Überlapp der Elektronenorbitale einer limitierten Anzahl von Atomen zu berücksichtigen. Der geläufigste Ansatz beschreibt die Wellenfunktion ψ des resultierenden Molekülorbitals (MO) als Linearkombination atomarer Orbitale (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO).

$$\psi = \sum_i \beta_i \phi_i$$

Hier sind ϕ_i atomare Wellenfunktionen der Valenzzustände, deren Beitrag zum resultierenden MO mit den Entwicklungskoeffizienten β_i gewichtet wird. Durch Variationsrechnung (z.B. via Hartree-Fock-Verfahren) wird nun die Energie des MO minimiert, und damit ein eindeutiger Satz an β_i bestimmt.

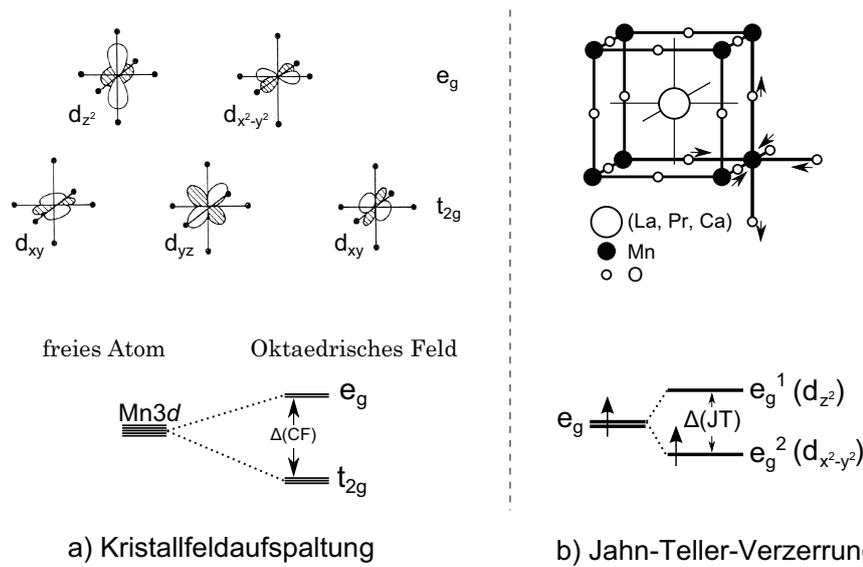


Abbildung 2.2: (a) Aufhebung der energetischen Entartung der fünf $3d$ -Orbitale durch das Kristallfeld. Ist ein e_g -Orbital halb gefüllt, ist eine Verringerung der Symmetrie (b) durch eine Jahn-Teller-Verzerrung energetisch günstig. Diese hebt die Entartung der e_g -Orbitale auf, und (zum Teil, hier nicht gezeigt) auch die der t_{2g} -Orbitale.

MOs können jedoch nur gebildet werden, wenn die zu Grunde liegenden AOs - nach der Gruppentheorie - gleiche Symmetrie aufweisen [19]. Ein komplettes Schema der möglichen MO zwischen $Mn3d$ und $O2p$ ist z.B. bei [13] zu finden. Die für diese Arbeit relevanten MO sind in Abbildung 2.3 abgebildet. Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung der Orbitale bezüglich der Bindungsachse bilden die drei t_{2g} -Orbitale π - und die zwei e_g -Orbitale die wesentlich stabileren σ -Bindungen aus.

2.2.4 Bändermodell

Im Bändermodell betrachtet man die Zustände der Valenzelektronen als über das gesamte Gitter ausgedehnt. Eine der markantesten Konsequenzen dieser Theorie sind die Bandlücken, also Energiebereiche für die es keine (Volumen-) Zustände gibt. Diese sind eine Folge der Bragg-Streuung: Den Wellenfunktionen der Elektronen wird die Periodizität des Gitters aufgezwungen, woraufhin sie energetisch aufspalten.

Ausgehend von einer Basis aus freien Elektronen, die quantenmechanisch durch ebene Wellen beschrieben werden können, wird im realistischeren Modell der quasifreien Elektronen (*nearly free electron*, NFE) das periodische Potential der Ionen als Störung eingeführt.

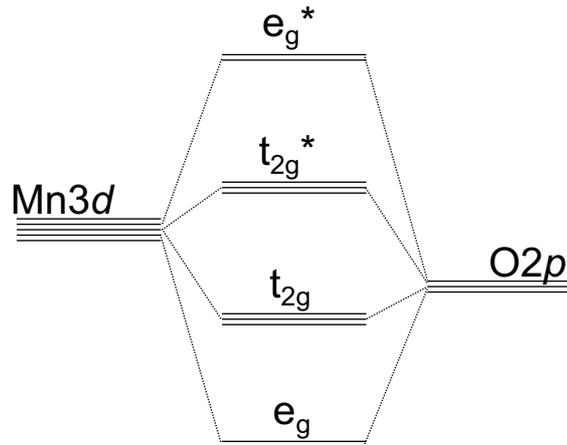


Abbildung 2.3: Für diese Arbeit relevante MO zwischen den AO der Mn3d- und der O2p-Zustände.

Die 3d-Elektronen können nicht durch eine Basis aus freien Elektronen beschrieben werden, da ihre radiale Ausdehnung vergleichsweise gering ist. Bei ihnen wird häufig die sogenannte *tight-binding*-Methode verwendet, die auf der Idee der LCAO beruht.¹

Mathematisch lassen sich die atomaren Zustände ϕ_i des Atomes am Ort \mathbf{l} schreiben als

$$\phi_i = \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{l})$$

Hieraus lässt sich eine Funktion konstruieren, die die Bloch-Bedingung erfüllt und (in einer eindimensionalen Betrachtung des Kristalls) eine Kette streng lokalisierter atomarer Zustände widerspiegelt, die mit dem Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}$ moduliert sind. Eine Kette entspricht hierbei im LCAO-Bild einem Band, das aus gleichartigen AOs gebildet wird.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{l})$$

Um der Hybridisierung (analog der Bildung von MO) Rechnung zu tragen, müssen die einzelnen Ketten mit Entwicklungskoeffizienten β_i gewichtet aufsummiert werden.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}_i} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}_i} \beta_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{l}_i)$$

Eine Berechnung der β_i erfolgt durch eine der oben genannten Methoden der Variationsrechnung für den LCAO-Ansatz. Der Bereich der erlaubten k-Werte ist so gewählt,

¹Moderne Bandstrukturrechnungen gehen weit über solche vergleichsweise einfachen Ansätze hinaus. Erwähnt sei hier insbesondere die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die eine Beschreibung der Grundzustandsenergie als Funktional der Elektronendichte $n(r)$ gibt [20].

dass alle möglichen Linearkombinationen nur einmal generiert werden. Dieser Bereich ist auch bekannt als die 1. Brillouinzone.

In dieser Arbeit kommt jedoch die Röntgenabsorptionsspektroskopie zum Einsatz, für die die Dispersion der Bänder nicht direkt messbar ist. Eine Integration über k verknüpft die Bandstruktur mit der Zustandsdichte. Die experimentell zugängliche Größe ist also die auf die finalen Zustände der betrachteten Anregung projizierte Zustandsdichte, so z.B. die $O2p$ -artige Zustandsdichte im Falle der $O1s$ -Anregung.

2.2.5 Das Hubbard-Modell: Delokalisierte Zustände mit lokaler Coulombwechselwirkung

Alle bisher vorgestellten *ab-initio*-Modelle haben das Problem, dass sie entweder den Bandcharakter oder die starken Korrelationseffekte der $3d$ -Zustände nicht richtig wiedergeben. So sind bandtheoretische Ansätze zur Beschreibung der meisten Festkörper hervorragend geeignet. Bei den meisten TMO sagen aber gängige bandtheoretische Modelle wie die DFT in der Lokalen Dichte-Näherung (*local density approximation*, LDA) aufgrund des teil-gefüllten d -Bandes metallischen Charakter vorher, während es sich in Realität häufig um Isolatoren handelt.

Die einfachste Näherung, um lokale Eigenschaften ins Bändermodell einzubeziehen, ist das Hubbard-Modell [21]. Die intra-atomare Coulombwechselwirkung der Elektronen wird in diesem Modell durch das sogenannte Hubbard- U_{dd} berücksichtigt, das die Energie beschreibt, die für die Anregung $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n+1} d_j^{n-1}$ aufzubringen ist. Das Verhältnis zwischen U_{dd} und der Bandbreite W bestimmt, ob isolierendes oder metallisches Verhalten vorliegt. Bei Vernachlässigung der Elektronenabstoßung ($U_{dd} = 0$) geht das Hubbard-Modell ins tight-binding-Bändermodell über.

In zweiter Quantisierung ist der Hamiltonoperator des stark vereinfachten Ein-Band-Hubbard-Modells

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + U_{dd} \sum_{i=1}^N n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

wobei durch die Summation über $\langle i, j \rangle$ die Wechselwirkung auf nächste Nachbarn beschränkt ist. Der erste Term entspricht dem einfachsten Fall des tight-binding-Modells und beschreibt das „Hüpfen“ aufgrund des Transferintegrals t (im tight-binding-Modell direkt proportional zu W). Der zweite Term zählt die Anzahl an doppelt besetzten Plätzen, multipliziert sie mit U_{dd} und gibt somit die energetische „Strafe“ für die Doppelbesetzung eines Platzes an.

Für $U_{dd} > W$ spaltet so das $3d$ -Band in zwei Subbänder auf: Das energetisch abgesenkte niedrigere (*lower Hubbard band*, LHB) und das obere Hubbard-Band (*upper Hubbard band*, UHB).

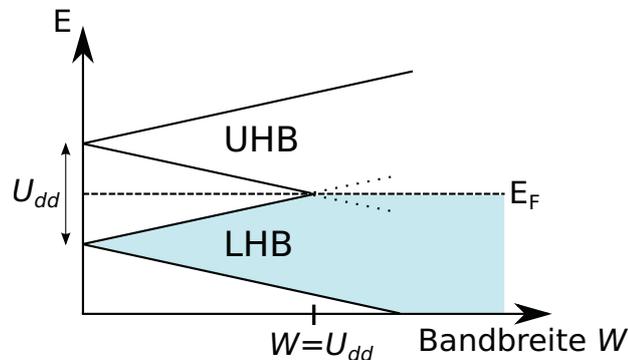


Abbildung 2.4: Für $U_{dd} > W$ spaltet das Band unter Einfluss von Elektronenkorrelationen in zwei Subbänder auf.

2.3 Der Kolossale Magnetwiderstand

Der Magnetwiderstand (*magneto resistance*, MR), also die Änderung des elektrischen Widerstands R bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B , ist im allgemeinen ein kleiner Effekt und wird angegeben durch:

$$MR = \frac{R(B) - R(B = 0)}{R(B = 0)}$$

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B können bei Permanentmagneten Änderungen des Widerstands von bis zu 0,6% erzielt werden [22], in hochpermeablen sog. μ -Metallen ändert er sich um bis zu 3% [23]. Größere Änderungen von einigen 10% in Systemen aus abwechselnd magnetischen und unmagnetischen Schichten werden für magnetische Sensoren (z.B. Festplattenleseköpfe) ausgenutzt. Der zugrunde liegende Effekt wird bereits als GMR-Effekt bezeichnet [6]. Selbst diese Änderungen sind verschwindend klein im Vergleich zu den Widerstandsänderungen die bei den Manganaten durch den Anfang der neunziger Jahre publizierten CMR-Effekt [4, 5] möglich sind; hier werden Änderungen des Widerstands bis zu einem Faktor von mehr als 10^3 erzielt [7].

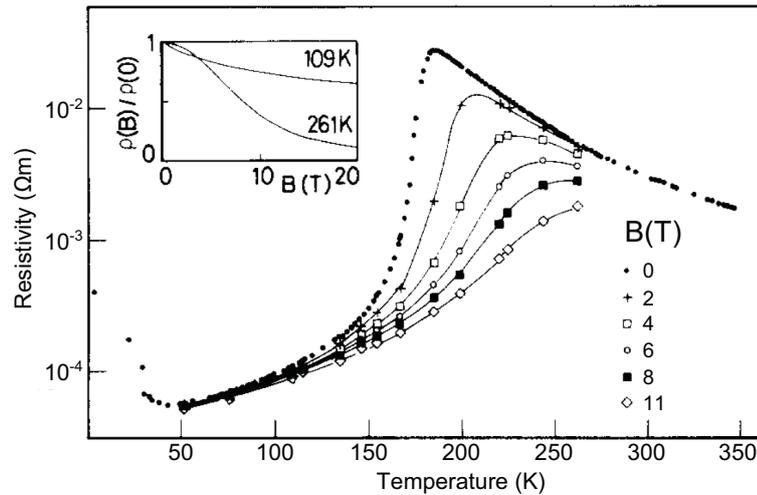


Abbildung 2.5: Negativer Magnetwiderstand im $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ -System nach [4].

2.3.1 Der Doppelaustausch

Eine - zumindest qualitativ richtige - Erklärung für das gleichzeitige Auftreten der magnetischen Ordnung mit der erhöhten Leitfähigkeit liefert der 1951 von Zener [2] vorgeschlagene Doppelaustausch (*double exchange*, DE) bei gemischt-valenten Manganaten. Der Ladungstransport wird hierbei durch die e_g -Elektronen der Mn^{3+} -Ionen vermittelt. Das indirekte Hüpfen zum nächsten Manganion über den dazwischenliegenden Sauerstoff erfolgt über die zwei in Abb. 2.6 dargestellten simultanen Bewegungen: Das e_g -Elektron des Mn^{3+} hüpfte zum O^{2-} , und ein Elektron des Sauerstoffs zum Mn^{4+} . Im Modell von Anderson und Hasegawa [24] wird der DE als Prozess zweiter Ordnung beschrieben, bei dem die Ladungstransfers *nacheinander* erfolgen, und es einen temporären Zwischenzustand mit zwei Mn^{3+} - und einem O^- -Zustand gibt.

Die Hüpfwahrscheinlichkeit t eines e_g -Elektrons von einem Mangan-Platz zum nächsten ist im DE-Modell abhängig von der Spinpolarisation der t_{2g} -Elektronen. Aufgrund der starken Austauschwechselwirkung innerhalb der Manganate sind die drei t_{2g} -Elektronen eines Mn-Ions stets parallel ausgerichtet. Betrachtet man ihren Gesamtspin von $S=3/2$ als klassisch mit einem Winkel θ zwischen den Spins auf benachbarten Mn-Plätzen, so ist die Hüpfwahrscheinlichkeit laut [24] proportional zu $\cos(\theta/2)$.

Parallelausrichtung der lokalen t_{2g} -Spins ($\theta = 0$) führt zu einer langreichweitigen ferromagnetischen Ordnung mit hoher Leitfähigkeit, während im anderen Extremfall ($\theta = \pi$) eine antiferromagnetische Ordnung, einhergehend mit isolierendem Verhalten, auftritt. Intermediäre Zustände werden im allgemeinen als verkantete Spins beschrieben [25].

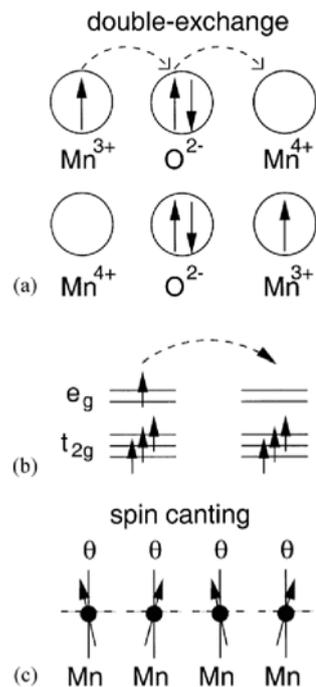


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Doppelaustauschs: a) Der Ladungstransfer zwischen zwei Mangan-Ionen erfolgt über das dazwischenliegende O²⁻-Ion. b) Der Ladungstransport erfolgt über die e_g-Elektronen (itinerant), die drei ortsgebundenen t_{2g}-Elektronen bilden jeweils einen „lokalen Spin“ von $S=3/2$ aus. c) Die Mobilität der e_g-Elektronen ist abhängig von der Polarisierung der t_{2g}-Spins. Mittlere Polarisierungen $0 < \theta < \pi$ äußern sich in manchen Molekularfeldnäherungen als verkantete Spins [25]. Bild nach [26].

2.3.2 Zusätzliche Beiträge zum CMR

Obwohl der DE den CMR-Effekt *qualitativ* erklärt, zeigen theoretische Überlegungen zahlreicher Autoren, dass es für eine *quantitativ* korrekte Beschreibung noch weitere Beiträge geben muss. Kubo et al. untersuchten in ihrer quantenmechanischen Analyse des DE-Mechanismus [27] die Änderung des Widerstands durch die spinabhängige Streuung. Selbst bei hohen Temperaturen (also bei maximaler Unordnung der t_{2g}-Elektronen) verringert diese jedoch die Leitfähigkeit nicht signifikant, wie auch später in [28] gezeigt wurde. Daher lässt sich der Isolator-Metall-Übergang der CMR-Manganate nicht durch den DE-Mechanismus erklären. Außerdem ergeben Abschätzungen der Curie-Temperatur T_C auf der Grundlage des DE-Modells deutlich höhere Werte als experimentell vorgefunden [29].

Ausbildung von Polaronen Laut Millis [30, 9] ist der entscheidende Beitrag beim CMR-Effekt eine Lokalisierung der e_g -Elektronen oberhalb von T_C am jeweiligen Mn-Platz. Durch ihre Anwesenheit verursachen sie eine JT-artige Verzerrung des jeweiligen MnO_6 -Oktaeders, einhergehend mit einer energetischen Absenkung des besetzten e_g -Orbitals; das e_g -Elektron vertieft die eigene Potentialmulde, durch die es lokalisiert wird (*self-trapping*). Durch diese Kopplung der Elektronen an den Gitterplatz (Erzeugung eines Polarons) wird die Leitfähigkeit in der Hochtemperaturphase stark reduziert.

Bereits Radaelli et al. [31] zeigten durch Neutronenstreuexperimente an CMR-Manganaten, dass – in deren generischem Phasendiagramm mit drei Hauptphasen (vergleiche Abb. 4.2) – sowohl die CAF-I als auch die PM-I-Phase durch starke Verzerrungen der MnO_6 -Oktaeder geprägt sind. Diese JT-artigen Verzerrungen werden unterteilt in Anteile, die kohärent, und solche, die inkohärent zur Kristallstruktur sind [31]. Die Stärke beider Verzerrungen nimmt bei einem Phasenübergang in die FM-M-Phase – entweder durch Ausübung von Druck oder Absenken der Temperatur – rapide ab. In der Literatur werden die inkohärenten JT-Verzerrungen aufgrund ihrer lokalen, kurzlebigen Natur auch als dynamische JTD bezeichnet. Aufgrund ihrer geringen Lebensdauer manifestieren sie sich nicht in einer langreichweitigen Ordnung, die die Kristallstruktur modifizieren würde. Trotzdem können dynamische JTD experimentell zum Beispiel durch Analyse der Paarverteilungsfunktion (*pair distribution function*, PDF) von Neutronendiffraktionsdaten [32] und EXAFS-Messungen [33] nachgewiesen werden. Die kohärenten oder auch statischen Verzerrungen zeigen sich in Form von Überstrukturreflexen in Beugungsexperimenten [34].

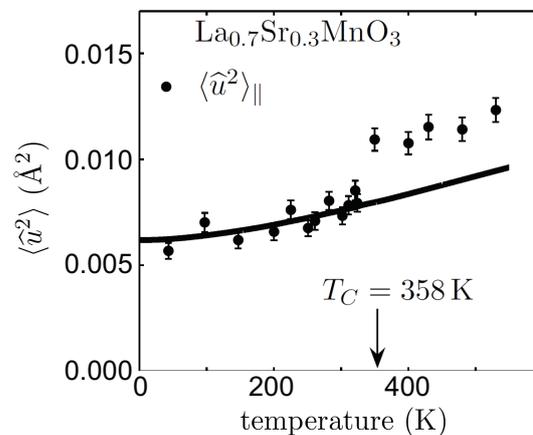


Abbildung 2.7: Bei $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ gibt es für $T \approx T_C$ einen starken Anstieg der experimentell bestimmten Auslenkungsquadrate, der nicht durch die normale Temperaturabhängigkeit in der harmonischen Näherung erklärt werden kann (vgl. Berechnungen nach einem Born-von-Kármán-Modell (Linie)). Rechnung, Daten und Bild nach [35].

In Neutronenbeugung zeigt sich das Einsetzen der JT-artigen Verzerrungen bei Betreten der PM-I-Phase für $T > T_C$ (s. Abbildung 2.7) als sprunghaftes Ansteigen der mittleren Auslenkungsquadrate $\langle \hat{u}^2 \rangle$ der Sauerstoffionen. In diesem Temperaturbereich weicht $\langle \hat{u}^2 \rangle(T)$ von dem aus Berechnungen nach einem Born-von-Kármán-Modells erwarteten Verlauf ab. Ein ähnlicher Verlauf von $\langle \hat{u}^2 \rangle(T)$ wird auch bei anderen CMR-Manganaten beobachtet [35].

Phasenseparation Koexistenz zweier Phasen ist generell nicht ungewöhnlich bei Phasenübergängen erster Ordnung. In den Manganaten gibt es durch bildgebende Experimente diverse Nachweise für eine Koexistenz von CO-I- und FM-M-Clustern [36]. Es gilt zu betonen, dass diese Phasentrennung auch in perfekten Einkristallen vorzufinden ist, die Inhomogenität ist intrinsisch [37]. Dagotto et al. [26] unterscheiden zwischen elektronischer Phasenseparation mit Clustern im nm-Bereich und einer strukturellen Phasenseparation, bei der Cluster bis zu einer (auch experimentell verifizierten) Größe von μm aufgefunden werden.

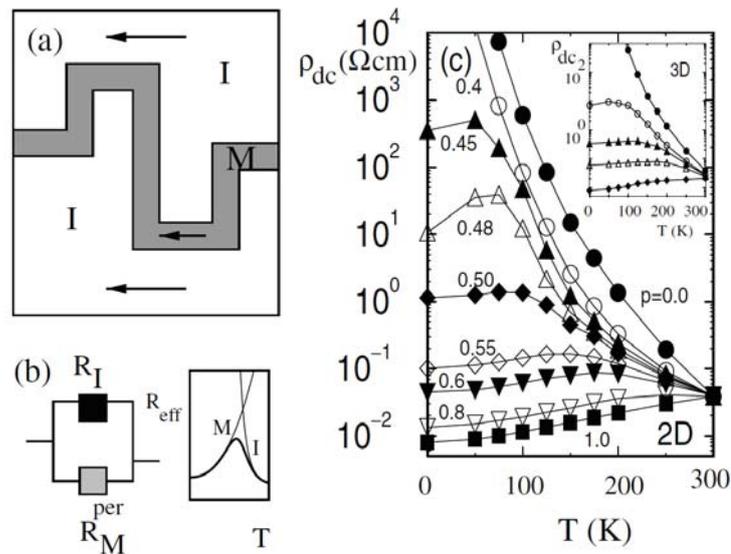


Abbildung 2.8: (a) Schematisches Bild eines Systems mit koexistierenden isolierenden und metallischen Phasen. Der Stromfluss (hier durch Pfeile symbolisiert) erfolgt je nach Temperatur durch isolierende Bereiche oder metallische Pfade. (b) Daher wird zur Interpretation der Leitfähigkeit das System als Parallelschaltung zweier Widerstände R_I (isolierende Cluster) und R_M^{per} (Durch Perkolation entstandene metallische Leitungspfade) betrachtet. Bei Raumtemperatur erfolgt der Stromfluss größtenteils über R_I , bei tiefen Temperaturen über R_M^{per} . (c) Die nach diesem Modell berechneten Spektren sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [38]. Bild nach [39].

Der Phasenübergang zwischen FM-M- und CO-I-Phasen erfolgt im Modell der strukturellen Phasenseparation nicht wie im DE-Modell (Molekularfeldnäherung) durch Verkantung der Spins, sondern vielmehr durch eine Verschiebung des Verhältnisses der Anzahl und Größe von CO-I- und FM-M-Clustern. Ab einem kritischen Wert für die FM-M-Cluster kann es zu Perkolation dieser Cluster kommen.

Diese perkolative Natur des IM-Übergang ist nach Dagotto die Ursache für den CMR-Effekt. In der Nähe des Phasenübergangs ($T \approx T_C$) ist das System sehr sensitiv auf bereits kleinste Störungen, wie zum Beispiel ein externes Magnetfeld. Bereits eine leichte Bevorzugung der FM-M-Cluster sorgt für die Ausbildung einzelner Leitungspfade, das Transportverhalten des Systems wird metallisch.

Die – im Rahmen des DE-Modells schwer erklärbar – Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur bei Manganaten kann über diesen perkolutiven Ansatz nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ korrekt beschrieben werden, wie in Abbildung 2.8 dargestellt.

Auch im Szenario der strukturellen Phasenseparation werden die JT-Verzerrungen berücksichtigt. Sie sind jedoch in diesem Modell nicht die treibende Kraft des CMR-Effekts, sondern lediglich ein Spezialfall der allgemeineren Situation, in der Cluster verschiedenster Größe und Ladung möglich sind. Das PS-Szenario unterscheidet sich qualitativ von dem durch Millis [30] vorgeschlagenen Polaronenmodell [40], da für die strukturelle PS Ladungsinhomogenitäten nötig sind, die sich über mehrere Einheitszellen hinweg erstrecken. Diese sind im theoretischen Rahmen der von Millis verwandten Molekularfeldnäherung nicht möglich.

3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

3.1 Theorie

In Röntgenabsorptionsspektroskopie (*x-ray absorption spectroscopy*, XAS) werden Elektronen aus Rumpfständen in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermikante angeregt. Die Energie der Photonen, denen die Probe ausgesetzt ist, wird variiert und der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ als Funktion der Photonenenergie detektiert. Die Absorption – dominiert durch den photoelektrischen Effekt – ist groß, wenn die Photonenenergie elektronische Anregungen in unbesetzte Zustände ermöglicht. Man unterscheidet zwei Arten der Röntgenabsorptionsspektroskopie nach dem betrachteten Energiebereich oberhalb der Absorptionsschwelle.

3.1.1 NEXAFS vs. EXAFS

Das ursprüngliche Interesse an XAS [41] lag vor allem auf dem Bereich bis zu 1000 eV oberhalb der Absorptionskante (*extended x-ray absorption fine structure*, EXAFS). In diesem Bereich erlauben Oszillationen im Absorptionsspektrum eine Extraktion von strukturellen Informationen über Anordnung, Zahl und Natur der benachbarten Atome.

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Spektren stammen aus dem Nahkantenbereich (*near-edge x-ray absorption fine structure*, NEXAFS). Dieser erstreckt sich von 0 bis ca. 50 eV oberhalb der Absorptionsschwelle. Absorptionsspektren aus diesem Energiebereich enthalten vor allem Informationen über die elektronische Struktur.

Die unterschiedliche Art an Informationen, die bei den beiden Techniken aus den Absorptionsspektren gewonnen werden können, hat ihren Ursprung im Streuverhalten des erzeugten virtuellen Photoelektrons. Bei jeder Absorption wird ein virtuelles Photoelektron erzeugt, das in einen unbesetzten Zustand angeregt wird. Direkt beim Anregungsprozeß interagiert die Welle dieses Elektrons mit den Nachbarn.

Bei EXAFS trägt das virtuelle Photoelektron soviel Energie, dass Vorwärtsstreuung dominiert. Die Interferenz zwischen der auslaufenden Welle des „Photoelektrons“ und der

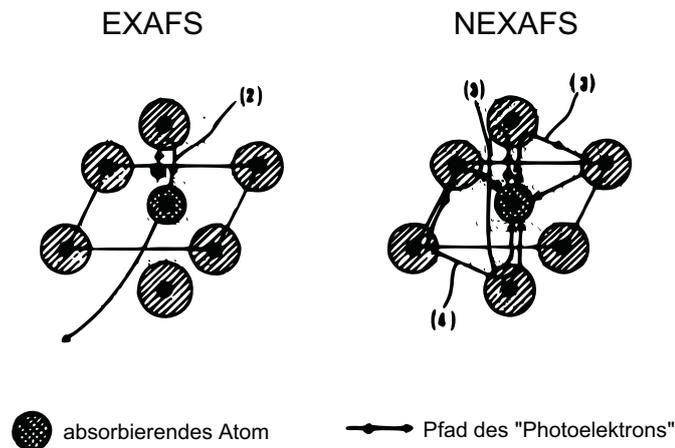


Abbildung 3.1: Während die hochenergetischen virtuellen Photoelektronen (EXAFS) nur einfach gestreut werden, durchlaufen die niederenergetischen mehrere Streuprozesse (NEXAFS). Bild nach [42].

Rückstreuwellen bringen Informationen über Richtung und Abstand der nächsten Nachbaratome zum angeregten Atom in den Anregungsprozess.

Die Welle des bei NEXAFS erzeugten virtuellen Photoelektrons hat einen wesentlich geringeren Impuls, wodurch es zu Vielfachstreuung kommt (s. Abbildung 3.1); das Anregungsspektrum enthält Informationen über die elektronische Struktur.

3.1.2 Anregung und Zerfallskanäle

Die wesentlichen Prozesse der NEXAFS-Spektroskopie werden in Abbildung 3.2 dargestellt. Ein Photon der Energie $E = \hbar\omega_{in}$ trifft auf die Probe. Ist seine Energie größer als eine Schwellenenergie E_0 , so wird ein Elektron aus dem Rumpfniveau in einen unbesetzten Zustand des Leitungsbandes angeregt (1). Das so entstandene Loch im Rumpfniveau wird mit einem Elektron des Valenzbandes (VB) aufgefüllt (2). Die durch die Rekombination freigewordene Energie kann nun entweder auf andere Elektronen übertragen werden, die das Aufatom als Augerelektronen verlassen, oder in Form von Fluoreszenzphotonen emittiert werden (3).

Das Verhältnis der beiden Zerfallskanäle wird von der Auger- und der Fluoreszenzeffizienz bestimmt. Bei den relativ geringen Kernladungszahlen der 3d-TM und des Sauerstoffs zerfallen über 90% aller Rumpflöcher strahlungslos über Augerelektronen [43].

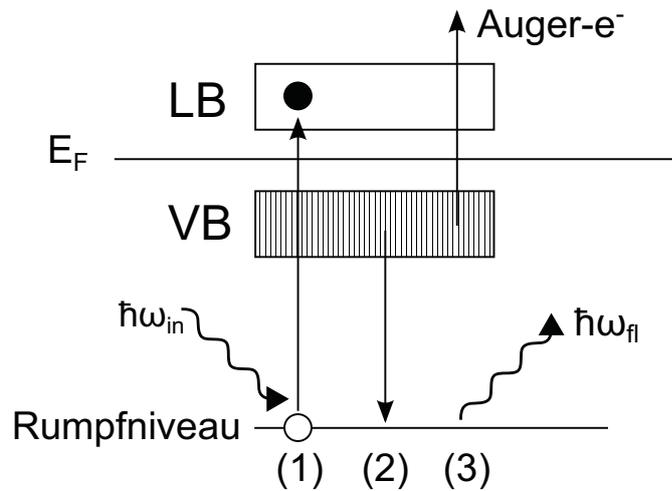


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Röntgenabsorption. Bestrahlung der Probe mit Photonen oberhalb einer Schwellenenergie E_0 regt Elektronen aus dem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände im Leitungsband an (1). Das Loch rekombiniert mit einem Elektron aus dem Valenzband (2). Die hierdurch freigesetzte Energie bewirkt die Emission von entweder einem Augerelektron oder einem Fluoreszenzphoton (3).

Der Absorptionskoeffizient $\mu(\hbar\omega)$ bei der Anregungsenergie $\hbar\omega$ ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit, die sich nach Fermis Goldener Regel zu

$$W_{fi} \propto \sum_{f,i} |M_{f,i}|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - \hbar\omega)$$

ergibt. Hier ist $M_{f,i} = \langle f|H|i\rangle$ das sogenannte Übergangsmatrixelement. Es wird beschrieben durch den Hamiltonoperator H für den Dipolübergang von den ungestörten Grundzuständen $|i\rangle$ des Systems zu den Endzuständen $|f\rangle$, bestehend aus einem Rumpfloch und einem angeregten Elektron. Die Wellenfunktionen der Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ sind jedoch nicht genau bekannt.

Eine oft benutzte Näherung ist die Annahme, dass XAS ein Ein-Elektron-Prozess ist. Dann wird das Übergangsmatrixelement nahezu konstant, und die δ -Funktion impliziert, dass man die unbesetzte Zustandsdichte ρ betrachtet. Damit ergibt sich für die beobachtete Intensität der Absorption:

$$I_{XAS} \propto |M|^2 \rho$$

3.1.3 Grenzen der Ein-Teilchen-Näherung; Multipletteffekte

Diese Ein-Teilchen-Näherung funktioniert exzellent bei den K-Kanten der TMOs [44]. Dies wird in Abbildung 3.3 anhand der O-*K*-Kante von TiO₂ demonstriert. Bei allen anderen Kanten, insbesondere jedoch den *L*_{2,3}-Kanten der TM, ist die Übereinstimmung schlecht. Der Grund hierfür ist, dass bei diesen Anregungsprozessen im Endzustand $|f\rangle$ die Radialwellenfunktionen des *2p*- und des *3d*-Lochs signifikant überlappen [44].

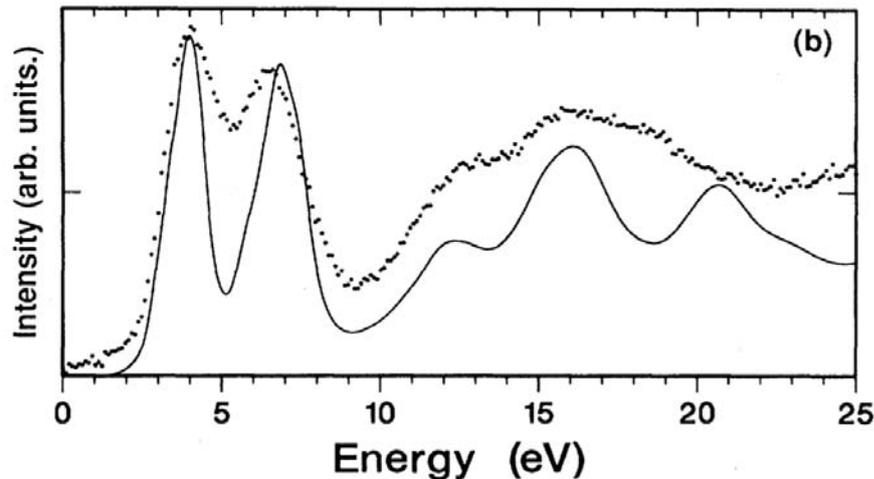


Abbildung 3.3: Vergleich zwischen der Sauerstoff *p*-projizierten DOS und dem experimentellen O-*K*-Spektrum von TiO₂. Die Photonenenergieskala ist relativ zu einem Onset-Wert von etwa 529 eV. Bild aus [45].

3.2 Experimentelles

3.2.1 Synchrotronstrahlungsquelle und Strahlrohr

Für XAS wird eine Quelle benötigt, die durchstimbar ist, d.h. die Energie $\hbar\omega_{in}$ des Photonenstrahls muss kontinuierlich veränderbar sein. Ein hoher Photonenfluss ist ebenfalls von Vorteil, da so in kürzerer Zeit Messungen mit ausreichender Statistik aufgenommen werden können. Für winkelabhängige Röntgenabsorptionmessungen muss das Licht linear polarisiert sein. Wenn die Quelle zudem bei Bedarf zirkular polarisiertes Licht emittiert, kann auch der magnetische Zirkulardichroismus (*x-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) gemessen werden. Diese Anforderungen werden von einer modernen Synchrotronstrahlungsquelle erfüllt.

Die in dieser Arbeit gezeigten Röntgenabsorptionsdaten wurden am IFP-Strahlrohr WERA (Weichröntgenanalytik-Anlage, vergl. Abbildung 3.4) an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Ångströmquelle Karlsruhe) gemessen.

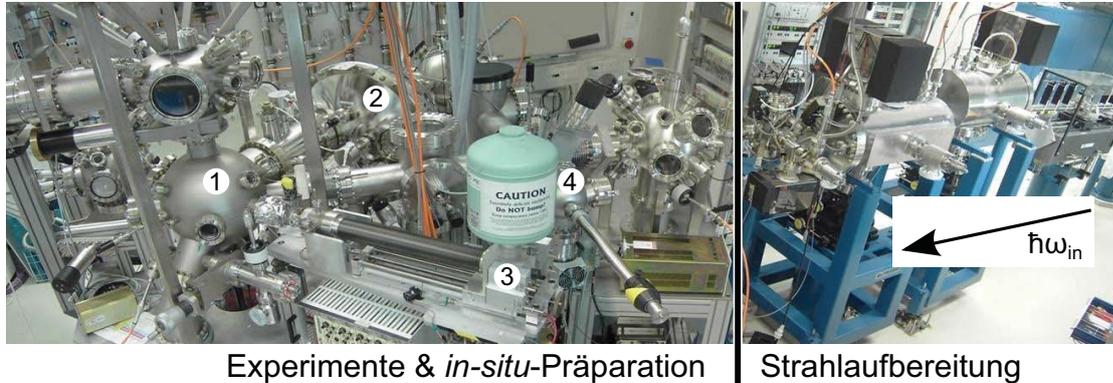


Abbildung 3.4: Ausschnitt der Weichröntgenanalytik-Anlage WERA. Nach Passieren der Sektion zur “Strahlauflinien” (rechts) werden die Photonen der Energie $\hbar\omega_{in}$ auf eine der Experimentierkammern fokussiert. In der Hauptkammer (1) wurden sämtliche NEXAFS- und PES-Messungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Zur Detektion dienen der Halbkugelanalysator (2) und der Fluoreszenzdetektor (3). Die Proben werden über die Schleuse (4) eingeschleust. Hier werden auch die Sinterproben *in situ* gefeilt.

3.2.2 Detektionsmethoden

Alle Spektren dieser Arbeit wurden entweder im *total electron yield* (TEY) oder dem *fluorescence yield* (FY) aufgenommen. Bereits in Abbildung 3.2 ist zu sehen, dass die durch Rekombination des Rumpflochs mit einem Elektron des Valenzbandes freigeordnete Energie entweder auf ein Augerelektron übertragen wird oder in Form eines Fluoreszenzphotons emittiert wird. Je nach Detektionsmodus ist man für einer dieser beiden Zerfallskanäle sensitiv.

TEY: Messung des Nachladestroms Die durch Rekombination von Rumpflöchern entstandenen Augerelektronen (bei Spektroskopie der O-*K*- und Mn-*L*_{2,3}-Kanten) haben typischerweise kinetische Energien von einigen 100 eV. Durch inelastische Streuprozesse lösen die Augerelektronen eine Kaskade aus Sekundärelektronen aus, die die Probe verlassen. Über ein hochempfindliches Amperemeter fließt ein kompensierender Nachladestrom auf die Probe, dessen Stärke proportional zur Anzahl der erzeugten Rumpflöcher und damit letztendlich zum Absorptionsquerschnitt der Probe bei der aktuell eingestellten Photonenenergie ist.

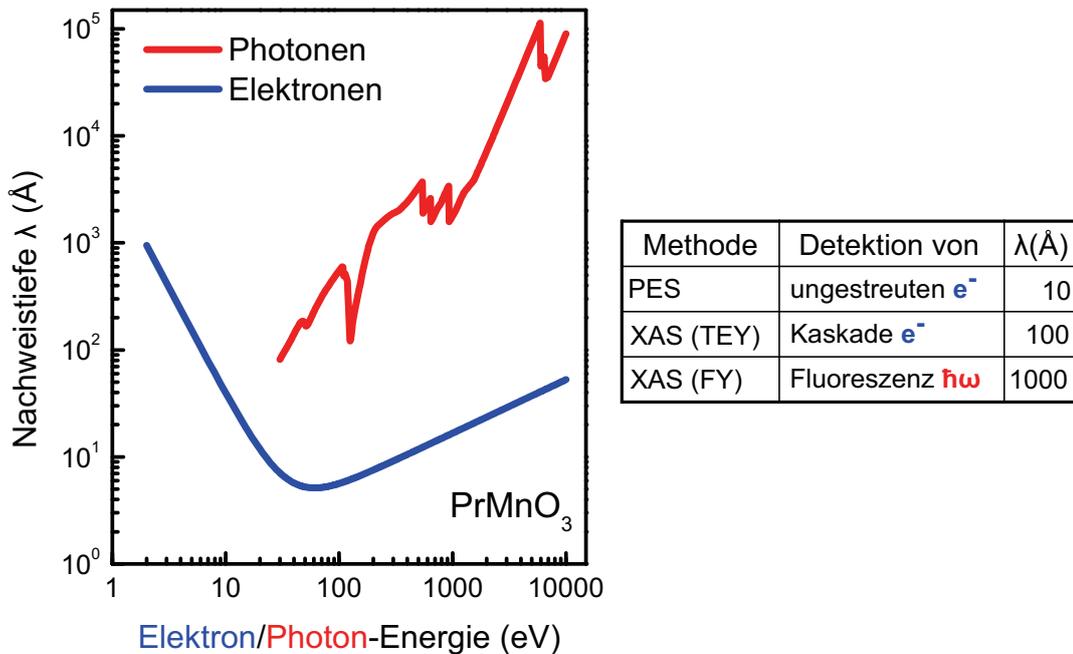


Abbildung 3.5: Nachweistiefen λ für die unterschiedlichen Detektionsmodi am Beispiel von PrMnO_3 . Die bei PES emittierten Elektronen haben – bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit – kinetische Energien von einigen 100 eV. Elektronen dieser Energie haben nach der „universellen“ Kurve von Seah und Dench [46] nur eine geringe Nachweistiefe, entsprechend ist man in PES recht oberflächensensitiv. Bei XAS-Messungen im TEY werden Kaskade-Elektronen detektiert, die von dem resultierenden Auger-Elektron ausgelöst werden. Diese haben Energien von einigen eV, d.h. man ist bereits deutlich volumensensitiver. Am wenigsten werden jedoch die Fluoreszenzphotonen gestreut, daher liegt die Nachweistiefe im FY üblicherweise bei einigen 1000 Å. Nachweistiefe der Photonen nach [47].

Vorteile des TEY sind die einfache experimentelle Durchführbarkeit, die gute Statistik aufgrund der “intrinsischen Signalverstärkung“ durch die Sekundärelektronenkaskade, die geringe Integrationszeiten erlaubt, und der Umstand, dass für die leichten Elemente Mn ($Z=25$) und O ($Z=8$) die Augereffizienz deutlich größer als die Fluoreszenzeffizienz ist [43]. Ein Nachteil ist, dass keine isolierenden Proben mit dieser Methode gemessen werden können. Schon bei Proben mit geringer Leitfähigkeit kann es zu Verfälschungen des Spektrums durch Aufladungseffekte kommen.

FY: Detektion der Fluoreszenzphotonen Im FY wird die Intensität der emittierten Fluoreszenzphotonen gemessen, die über die Fluoreszenzeffizienz [43] ein Maß für den Absorptionsquerschnitt ist. Ein eindeutiger Vorteil dieser Methode ist die erhöhte Nachweistiefe von ca. 100 nm gegenüber ca. 10 nm beim TEY. Damit werden die Spektren weniger durch Oberflächenverunreinigungen beeinflusst.

Zur Detektion wird eine Diode verwendet, deren Raumladungszone durch Anlegen einer Arbeitsspannung verbreitert wird. Jedes eintreffende Photon erzeugt nun ein Elektron-Loch-Paar. Durch inelastische Stöße bis zur jeweiligen Elektrode wird die Anzahl an Ladungsträgern weiter erhöht. Proportional zur Energie der auftreffenden Photonen werden so Ladungspulse unterschiedlicher Amplitude erzeugt. Ein nachgeschalteter Peakhöhenanalysator filtert diese Pulse, so dass nur Photonen der Fluoreszenzlinie, die zu der Anregung von Interesse gehört, überhaupt detektiert werden. Eine ausführliche Beschreibung der Detektorelektronik und der Funktionsweise kann bei Gerhold [48] gefunden werden.

3.3 Auswertung der Spektren

Bei beiden oben erwähnten Detektionsmodi werden die Signale der Sekundärprozesse der eigentlichen Absorption gemessen. Diese sind im Falle des TEY (bis auf Sonderfälle, vgl. Kapitel 3.4) direkt proportional zum Wirkungsquerschnitt $\mu(E)$, das Signal des FY muss zuvor auf Sättigungseffekte korrigiert werden.

Dunkelstrom-, I_0 - und Energiekorrektur Parallel zur eigentlichen Messung wird immer ein I_0 -Signal aufgezeichnet. Dessen Messung erfolgt über ein Goldnetzchen mit ca. 80 % Transmission, das sich im Strahlengang befindet. Der Nachladestrom (TEY) des Netzchens ist proportional zum Photonenfluss, der auch die Probe treffen wird. Gold ist hier ein geeignetes Material, da sein Absorptionsquerschnitt im betrachteten Energiebereich nahezu konstant ist. Nach Abzug der Dunkelzählrate wird das Signal mit dem I_0 -Signal normiert.

Über die Messung einer der Kanten des Referenzsystems NiO vor oder während der eigentlichen Messung wird der (äußerst geringe) Winkel- und damit Energie-Offset des Monochromators ermittelt und das Spektrum bei der Auswertung auf diesen Fehler korrigiert.

Abzug des Untergrunds und Normierung des Kantensprungs An den (strukturlosen) Onset des Spektrums wird mittels eines Fits eine Gerade angepasst. Diese ist eine gute Näherung für den Verlauf des Untergrunds, auf dem das eigentliche Spektrum „sitzt“. Dieser Untergrund hat seinen Ursprung in Übergängen, die bereits bei Photonenenergien unterhalb des Onsets des aufgenommenen Spektrums angeregt werden. Nach Abzug des linearen Untergrunds wird im strukturlosen Bereich – im Weichröntgenbereich etwa 50-60 eV oberhalb der eigentlichen Kante – das Spektrum auf den Kantensprung normiert. In TEY wird zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren willkürlich auf den Wert "1" normiert. Zur Verdeutlichung kleiner Effekte in den Flanken von Peaks wird im Rahmen dieser Arbeit bisweilen auch auf die Intensität des jeweiligen Peaks normiert. Diese spezielle Normierung wird jedoch an gegebener Stelle explizit erwähnt. FY-Spektren werden (sofern möglich) auf absolute Wirkungsquerschnitte σ aus der Literatur [49] mit der Einheit Megabarn pro Einheitszelle (Mbarn/EZ) normiert.

Besonderheiten der FY-Spektren Bei der Auswertung der FY-Spektren sind aufgrund des komplexeren Detektionspfades noch weitere Schritte nötig. Jedes Photon, das auf den Detektor trifft, löst eine Lawine aus Elektron-Loch-Paaren aus. Während der Zeitspanne, die die Elektronik benötigt, um dieses Ereignis zu verarbeiten, ist der Pulshöhenanalysator blind für die Ladungspulse weiterer eintreffender Photonen. Daher wird bei den FY-Spektren bereits vor der I_0 -Normierung das Signal auf die Detektortotzeit korrigiert. Für diese Korrektur wird die Aktivzeit des Detektors ins Verhältnis zu einer Referenzzeit gesetzt. Treffen mehrere Photonen innerhalb eines Zeitfensters von $\Delta t = 300$ ns ein, kommt es zu einem *Pileup*. Die Photonen werden von der verarbeitenden Elektronik als ein Photon mit der aufsummierten Energie der einzelnen Photonen registriert. Dieser Effekt kann derzeit nicht korrigiert werden, der resultierende Fehler beträgt bei den verwendeten Zählraten jedoch nur wenige Prozent [50].

3.4 Korrektur von Sättigungseffekten

Sowohl im TEY- als auch im FY-Modus können Sättigungseffekte auftreten, die zu reduzierten Peakhöhen im Spektrum führen. Zu diesen Effekten kommt es, wenn die Eindringtiefe der anregenden Photonen von einer ähnlichen Größenordnung ist wie die „Ausdringtiefe“ der Sekundärteilchen.

In beiden verwendeten Detektionsmodi wird der Wirkungsquerschnitt des Aufatoms σ_{ad} nicht direkt gemessen. Die Meßgröße ist die Anzahl an – durch Folgeprozesse der eigentlichen Absorption produzierten – Sekundärteilchen¹. Im folgenden wird veranschaulicht, warum diese in manchen Fällen nicht direkt proportional zu σ_{ad} ist.

Um den physikalischen Ursprung der Sättigungseffekte zu verstehen, ist es instruktiv, zwei Punkte des Nahkantenbereichs zu betrachten, bei denen σ_{ad} unterschiedliche Werte annimmt: einen Punkt bei einer Energie E_{high} mit hohem σ_{ad} , und einen bei einer Energie E_{low} mit niedrigem σ_{ad} . Die Anzahl an detektierten Sekundärteilchen kann zwischen E_{low} und E_{high} nur mit σ_{ad} (im besten Fall proportional) ansteigen, wenn entweder bei E_{high} mehr Absorptionsprozesse in der Probe stattfinden, oder bei E_{low} mehr Sekundärteilchen von der Probe reabsorbiert werden.

Im Fall von Volumenproben ist die Probe im Verhältnis zur Eindringtiefe der anregenden Photonen ($\approx 1000 \text{ \AA}$) praktisch unendlich dick. Hier variiert die Anzahl an Absorptionsprozessen oberhalb der Absorptionskante nicht, es werden *immer alle* Photonen irgendwo in der Probe absorbiert. Bei E_{low} und E_{high} wird entsprechend die gleiche Anzahl an Sekundärteilchen innerhalb der Probe generiert. Damit ist klar, dass der Unterschied im Wirkungsquerschnitt zwischen E_{low} und E_{high} lediglich dadurch messbar ist, dass eine unterschiedliche Anzahl an Sekundärteilchen in der Probe reabsorbiert werden.

Bei E_{low} ist die Eindringtiefe der anregenden Photonen aufgrund des geringen σ_{ad} wesentlich größer als bei E_{high} . Damit wird zwar die gleiche Anzahl an Sekundärteilchen wie bei E_{high} in der Volumenprobe generiert, jedoch im Mittel in einer größeren Tiefe. Ist nun die Ausdringtiefe für die Sekundärteilchen wesentlich geringer als die Eindringtiefe, werden lediglich die oberflächennah generierten im Detektor nachgewiesen, die anderen werden innerhalb der Probe reabsorbiert. Im Gegensatz dazu werden bei E_{high} die Sekundärteilchen in geringerer Tiefe generiert, was es den meisten auch ermöglicht, die Probe zu verlassen. Die detektierte Anzahl an Sekundärteilchen ist also proportional zu σ_{ad} , sofern die Ausdringtiefe bei allen betrachteten Energien wesentlich geringer ist als die Eindringtiefe.

Da im TEY die Ausdringtiefe mit $\approx 10 \text{ nm}$ sehr gering ist, sind TEY-Spektren von Sättigungseffekten nur dann signifikant beeinflusst, wenn die Eindringtiefe extrem klein, also der Wirkungsquerschnitt des Aufatoms sehr groß ist [51]. Transmissionsmessungen bei den Energien der $L_{2,3}$ -Kanten ("white lines") von reinem Fe, Co und Ni zeigen Eindringtiefen von $\approx 20 \text{ nm}$ [52]. Damit sind für diesen Extremfall selbst in TEY Ein- und Ausdringtiefe von ähnlicher Größe, und das resultierende Spektrum muss auf Sättigungseffekte korrigiert werden. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Manganate sind diese Effekte allerdings so schwach, dass sie vernachlässigt werden können.

¹im TEY Kaskadeelektronen, im FY Fluoreszenzphotonen

Im FY dagegen ist die Ausdringtiefe der Fluoreszenzphotonen häufig von ähnlicher Größe wie die Eindringtiefe der anregenden Photonen. Daher ist meist eine Korrektur der Spektren auf die Sättigungseffekte nötig [53]. Diese Korrekturen werden häufig Selbstabsorptions- und Sättigungskorrekturen genannt. Da jedoch lediglich die Sättigung korrigiert werden muss (unter Berücksichtigung der Selbstabsorption in den Korrekturformeln), wird im Rahmen dieser Arbeit nur von Sättigungseffekten/korrekturen die Rede sein.

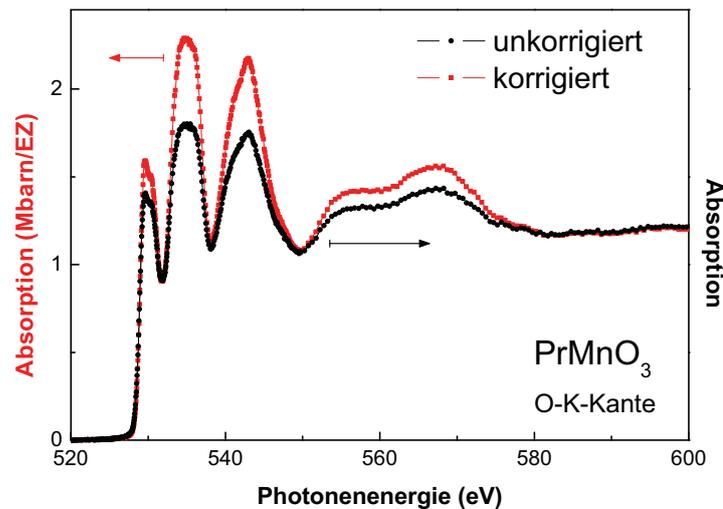


Abbildung 3.6: Korrektur der Sättigungseffekte nach [54] am Beispiel der O-*K*-Kante von PrMnO₃. Die Dämpfung der Peakamplituden wird korrigiert, und der Kantensprung auf einen absoluten Wert für den Wirkungsquerschnitt aus der Literatur [49] normiert.

Alle in dieser Arbeit gezeigten FY-Spektren der Volumen-Proben wurden mit der von M. Merz publizierten Methode [54] auf Sättigungseffekte korrigiert. Bei dieser Korrektur wird zeitgleich der Kantensprung auf absolute Wirkungsquerschnitte aus Literaturdaten [49] normiert.

In Abbildung 3.6 wird exemplarisch das auf Sättigungseffekte korrigierte und das noch unkorrigierte Spektrum der PrMnO₃-Probe gezeigt. Besondere Aufmerksamkeit gebührt der Tatsache, dass die aus der Anregung hervorgehenden Fluoreszenzphotonen eine Energie *kleiner* als der Onset des Spektrums haben². Damit können diese Photonen innerhalb der Probe nur von niederenergetischeren Kanten des Sauerstoffs oder Kanten anderer Elemente reabsorbiert werden.

²Aufgrund des Stokes-Shift ist die Energie der Fluoreszenz *immer* geringer als die Absorptionsenergie

Diese Reabsorption der Fluoreszenzphotonen verringert die Ausdringtiefe und damit die Ausprägung der Sättigungseffekte. Sie kann auf verschiedene Weise begünstigt werden:

- Über die Geometrie des Experiments kann der Weg der Fluoreszenzphotonen innerhalb der Probe maximiert werden. Hierzu kann zum einen der Einfall des Photonenstrahls auf die Probe möglichst senkrecht gewählt werden. In dieser Probenstellung ist die Eindringtiefe der Photonen maximal, die Anregung, und damit letztlich auch die Emission der Fluoreszenzphotonen geschieht in großer Tiefe. Zum anderen kann die Probenoberfläche möglichst streifend zum Fluoreszenzdetektor gedreht werden. Dadurch werden – von den isotrop emittierten Photonen – nur diejenigen detektiert, die den längsten Weg innerhalb der Probe zurückgelegt haben.
- Über die Beschaffenheit der Probe. Wie bereits erwähnt, können die Fluoreszenzphotonen nur von niederenergetischeren Kanten reabsorbiert werden. Die Summe aus deren Wirkungsquerschnitten wird als μ_{back} bezeichnet, der Wirkungsquerschnitt der untersuchten Kante als μ_{ad} . Die Reabsorption ist nun besonders ausgeprägt, wenn $\mu_{back} \gg \mu_{ad}$. Dieses Verhältnis kann durch Verdünnung der eigentlichen Probe mit „Matrix-Material“ zugunsten von μ_{back} verschoben werden.

4 Das (Pr,La,Ca)MnO₃-System

Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Manganate sind pseudokubische AMnO₃-Systeme, bei denen die Eigenschaften der Proben durch Variation der Art des spacer-Atoms A verändert werden. Innerhalb einer Dotierserie werden zwei verschiedene spacer-Atome durcheinander substituiert; in den beiden Endkonfigurationen liegt dann jeweils nur eine der beiden Atomsorten am A-Platz vor. Im wesentlichen unterscheidet man zwischen Dotierserien, in denen die Lochdotierung, und Serien, in denen der sogenannte chemische Druck variiert wird.

Innerhalb einer Lochdotierserie RE_{1-x}³⁺AE_x²⁺MnO₃ werden dreiwertige Metalle der Seltenen Erden (*rare earth*, RE) durch zweiwertige Erdalkalimetalle (*alkaline earth*, AE) ersetzt. Die auf diese Weise dotierten Löcher werden in dem Mn3d-O2p-Band vorgefunden, da die ersten Zustände oberhalb der Fermienergie Teil dieses Bandes sind. In dieser Arbeit wurde die Lochdotierserie Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ untersucht (vergl. Kapitel 5).

In der Regel haben die beteiligten RE³⁺- und AE²⁺-Ionen unterschiedliche ionische Radien [17]. Dann wird zusätzlich zu der Lochdotierung noch ein sogenannter chemischer Druck ausgeübt, der zu Verkipfung, Rotation, Stauchung und Elongation der MnO₆-Oktaeder führen kann. Aufgrund der damit verbundenen Veränderungen in den Mn-O-Bindungslängen und -winkel und der zunehmenden Unordnung des Systems wird durch den chemischen Druck *zusätzlich* die elektronische Struktur beeinflusst. Der „quasi isolierte“ Einfluss des chemischen Drucks dagegen kann relativ einfach in einer isovalenten Dotierserie untersucht werden, indem man durch A-Ionen gleicher Valenz, aber mit einem anderen ionischen Radius substituiert. Daher wird in einer zweiten Serie (vergl. Kapitel 6) bei fester Lochdotierung x das Seltenerd-Ion Pr partiell durch La ersetzt.

4.1 Kriterien bei der Wahl eines geeigneten CMR-Systems

Im Rahmen dieser Arbeit soll der für die gemischt-valenten Manganate charakteristische CMR-Effekt (s. Kapitel 2.3) spektroskopisch untersucht werden. Dieser tritt bei den meisten Manganaten – wie bereits in dem schematischen Phasendiagramm aus Ab-

Abbildung 4.1 angedeutet – bei einer Lochdotierung um $x = 0.3$ auf und erstreckt sich über einen weiten Bereich des chemischen Drucks, hier quantifiziert durch den mittleren ionischen Radius der A-Ionen $\langle r_A \rangle$. Exemplarisch werden fünf Vertreter aus der Vielfalt der möglichen RE³⁺ und AE²⁺-Ionen maßstabsgetreu nach ihrem ionischen Radius $\langle r_A \rangle$ und ihrer Valenz aufgetragen. Verbindungslinien zwischen ihnen stehen für mögliche Lochdotierserien. Der Lochdotierbereich, innerhalb dessen die einzelnen Serien den CMR-Effekt aufweisen, ist nicht maßstabsgetreu eingetragen, genaue Werte finden sich in [55].

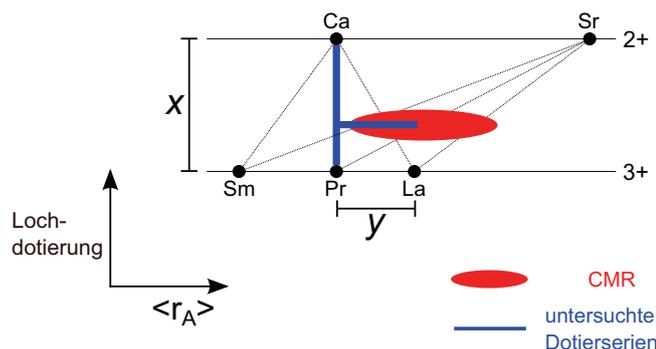


Abbildung 4.1: Überblick über einige Manganat-Lochdotierserien. Als einzige der durch die Linien repräsentierten Lochdotierserien erlaubt die (Pr,Ca)-Serie, x über den kompletten Bereich von 0 bis 1 bei konstantem $\langle r_A \rangle$, also praktisch ohne Änderung des chemischen Drucks, zu dotieren. Senkrecht zu dieser Lochdotierserie wird anhand einer (Pr,La,Ca)-Dotierserie *alleine* der Einfluss des chemischen Drucks untersucht.

4.1.1 Wie separiert man Lochdotierung x von chemischem Druck y ?

Gesucht wurde ein System, in dem die Auswirkungen von Lochdotierung x und chemischem Druck y auf die elektronische Struktur möglichst unabhängig voneinander untersucht werden können. Das Problem ist hierbei, dass eine Lochdotierung immer auch an die Ausübung von Druck auf den Kristall gekoppelt ist.

- Meist sind die ionischen Radien der zwei- und dreiwertigen A-Ionen unterschiedlich, $\langle r_{RE^{3+}} \rangle \neq \langle r_{AE^{2+}} \rangle$; durch Substitution wird also – zusätzlich zu der parallel erfolgenden Lochdotierung – Druck auf die umgebenden Oktaeder ausgeübt. Rodriguez et al. [56] zeigten, dass sowohl der mittlere ionische Radius $\langle r_A \rangle$ als auch die durch die Größenunterschiede induzierte Unordnung die Physik des Isolator-Metall (IM)-Übergangs maßgeblich beeinflussen. Die Unordnung der auf dem A-Platz sitzenden Ionen mit Radien $r_{A,i}$ und relativem Anteil y_i ($\sum y_i = 1$) wird über die Varianz $\sigma^2 = \sum y_i r_{A,i}^2 - \langle r_A \rangle^2$ quantifiziert.

- Die in die Mn-O-Bindung dotierten Löcher ändern die nominelle Mn-Valenz von Mn^{3+} zu Mn^{4+} . Durch dieses sukzessive Entfernen der Valenzelektronen wird der mittlere ionische Radius der Mn-Ionen kleiner.
- Über den Jahn-Teller-Effekt ist die elektronische Struktur direkt an die Kristallstruktur gekoppelt. Diese Kopplung ist nur an Mn^{3+} -Plätzen aktiv (halbgefülltes e_g -Orbital), die damit verknüpfte Verzerrung nimmt bei ansteigender Lochdotierung schnell ab [31].

Die beiden letztgenannten Punkte sind intrinsischer Natur und daher unumgänglich. Die direkten Auswirkungen aufgrund der Variation von $\langle r_{A,i} \rangle$ lassen sich jedoch durch geschickte Wahl der A-Ionen vermeiden. Beschränkt ist man in der Wahl des geeigneten Systems v.a. durch die eingeschränkte Anzahl an verwendbaren Erdalkalimetallen. Hier kommen aufgrund des Stabilitätskriteriums für Perowskitsysteme (vergl. Kapitel 2.1.1) nur Calcium, Strontium und Barium in Frage. Ba wurde in Abbildung 4.1 nicht eingezeichnet, da es noch wesentlich größer als Sr ist. Der ionische Radius von Sr ist aber bereits so groß, dass es keinen „Partner“ ähnlicher Größe auf der RE^{3+} -Seite gibt, im Gegensatz zu Ca. Die einzige Lochdotierserie aus der Familie der Manganate, in der $\langle r_A \rangle$ für alle x konstant ist, ist daher das $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -System mit $\langle r_A \rangle = \langle r_{\text{Ca}^{2+}} \rangle = \langle r_{\text{Pr}^{3+}} \rangle = 1.18 \text{ \AA}$. Mit zusätzlicher Substitution von Pr^{3+} - durch La^{3+} -Ionen kann man dann bei fester Ca-Konzentration x chemischen Druck erzeugen. Dieser ist aufgrund der Lanthanidenkontraktion [57] negativ, d.h. $\langle r_A \rangle$ nimmt zu.

4.1.2 Unterschiedliche Phasenübergänge für verschiedene y

Die Lochdotierserie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($y = 0$) ist aufgrund des niedrigen $\langle r_A \rangle$ und der damit verbundenen schmalen Bandbreite für alle x und alle Temperaturen isolierend. Um in den in Abbildung 4.1 dargestellten CMR-Bereich vorzustoßen, muss also ausgehend von der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie der chemische Druck erhöht werden. Dies wird durch die zweite Dotierserie dieser Arbeit realisiert: die $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Serie. Hier werden bei konstanter Lochdotierung von $x = 0.3$ isovalent die Pr^{3+} - durch die größeren La^{3+} -Ionen ersetzt.

Für die Dotierserie des chemischen Drucks wird die Lochdotierung auf $x = 0.3$ gesetzt. Dies stellt einen Kompromiss zwischen den CMR-Regionen der beiden Endkonfigurationen $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dar. Auf der La-reichen Seite erstreckt sich der CMR-Bereich zwischen $x = 0.15$ und $x = 0.5$ [58]. Die stabilste metallische Phase (angezeigt durch das höchste T_C) findet sich bei einer Dotierung von $x = 0.375$ [59].

In der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie stabilisiert sich eine ferromagnetisch geordnete metallische (FM-M-) Phase – die Grundvoraussetzung für den CMR-Effekt ist – im Bereich

$0.3 \leq x \leq 0.45$ erst nach Anlegen eines Magnetfeldes von 6 T [60]. Die größten CMR-Effekte werden *nicht* für die Probe mit dem ausgeprägtesten FM ($x \approx 0.2$), sondern bei $x = 0.3$ vorgefunden [55]. Diese Dotierung liegt direkt auf der Phasengrenze zwischen der ladungsgeordneten AFM-I- und der FM-I-Region. Dies unterstreicht die Relevanz einer ladungsgeordneten isolierenden (CO-I-) Phase, die durch ein äußeres Magnetfeld „aufgebrochen“ werden kann, für den CMR-Effekt.

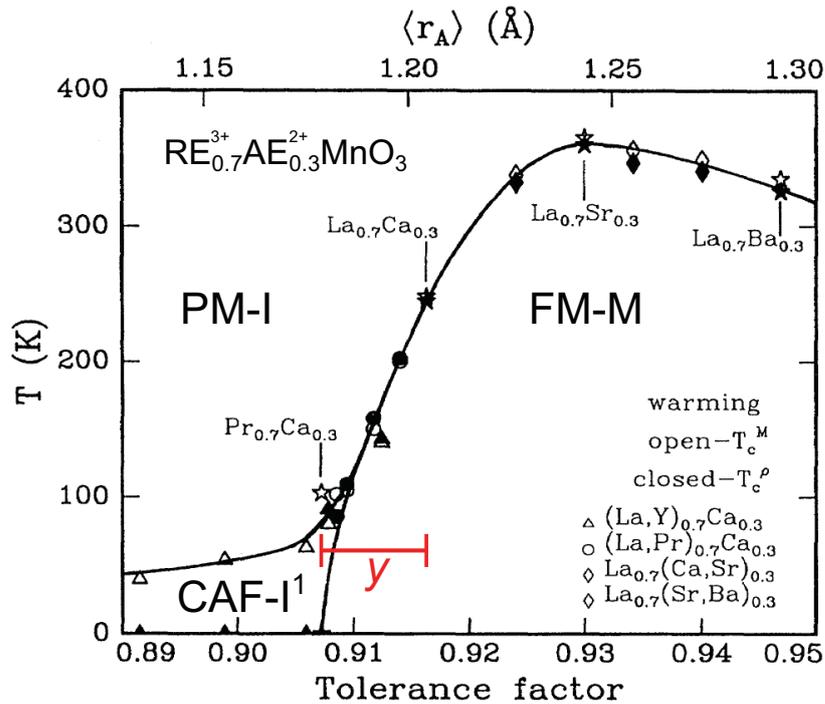


Abbildung 4.2: Phasendiagramm für 30%-lochdotierte (113)-Manganate nach [61]. Der rot angedeutete $\langle r_A \rangle$ -Bereich – in dem der Tripelpunkt der drei Phasen liegt – ist über die $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Dotierserie zugänglich (ein detaillierteres Phasendiagramm dieses Bereiches ist in Abbildung 6.1 zu sehen). Alle untersuchten Probensysteme weisen bei hohen Temperaturen eine PM-I Phase auf. Für $y = 0$ ($\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) ist das System in einem CAF-I¹-Grundzustand. Bereits bei kleinen y erreicht man den FM-M-Grundzustand, mit weiter ansteigendem y steigt auch T_C um über 100 K an.

Im dem allgemeinen Phasendiagramm für 30%-lochdotierte (113)-Manganate nach Abbildung 4.2 werden bereits innerhalb des durch die $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Serie zu-

¹Im ursprünglichen Phasendiagramm von Hwang (aus Magnetisierungsmessungen) als FMI-I-Zustand identifiziert [61]. In einer späteren Veröffentlichung von Radaelli und Hwang (Neutronendiffraktion) genauer spezifiziert als CAF-I-Zustand [31].

gänglichen Bereichs (roter Balken) drei Phasen beobachtet. Bei hohen Temperaturen sind alle Systeme paramagnetische Isolatoren (PM-I). Der Grundzustand bei tiefen Temperaturen ist für kleine $\langle r_A \rangle$ ein gekantet antiferromagnetischer Isolator (CAF-I¹); durch Erhöhen des chemischen Drucks geht dieser in ein ferromagnetisch geordnetes Metall (FM-M) über. Da hier drei Phasen aneinandergrenzen, lässt sich der IM-Übergang unter mehreren Blickwinkeln untersuchen: temperaturinduziert ebenso wie als Funktion des chemischen Drucks y .

4.1.3 System geringer Bandbreite

Dagotto [26] unterteilt die (113)-CMR-Manganate in Systeme mit großer ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), mittlerer ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) und geringer ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) Bandbreite. In $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ist die FM-M-Phase noch über einen weiten Bereich stabil. Es gilt als kanonisches DE-System. Obwohl auch das $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -System eine über einen großen x -Bereich stabile FM-M-Phase besitzt, zeigt es bereits Charakteristika wie Ladungs- und Orbital-Ordnung, die auf Nicht-DE-Physik hinweisen. Bei $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ist die Bandbreite bereits so gering, dass die FM-M-Phase nur durch äußere Magnetfelder induziert werden kann. Hier ist die CO-Phase über einen außergewöhnlich breiten Dotierbereich ($0.3 < x < 0.75$) stabil [62].

Generell zeigen also Manganate mit geringerer Bandbreite immer mehr (v.a. Ordnungs- und Lokalisierungs-) Effekte, die sich im Rahmen des DE-Modells nicht erklären lassen. Dazu passt auch, dass der CMR-Effekt zwar in allen oben genannten Manganaten auftritt, er jedoch umso ausgeprägter ist, je geringer die Bandbreite² ist.

4.2 Die Lochdotierserie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Gemischivalente Manganate sind bereits seit der Arbeit von Jonker und van Santen [1] aus dem Jahre 1950 Gegenstand intensiver Grundlagenforschung in der Festkörperphysik. Ein wichtiger Parameter, um deren elektronische Struktur grundlegend zu verändern, ist die Lochdotierung x . Ähnliche Arbeiten konzentrieren sich meist nur auf die schwach lochdotierte Seite ($x \leq 0.5$). Um jedoch einen kompletten Überblick über das komplexe Phasendiagramm der PCMO-Serie zu gewinnen und zugleich die Entwicklung der den einzelnen Phasen zugrunde liegenden Energieniveaus zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit der komplette Dotierbereich untersucht.

²Ein stärkerer CMR-Effekt durch geringere Bandbreite hat jedoch den Preis, dass auch T_C immer kleiner wird.

4.2.1 Herstellung der polykristallinen Pellets

Die polykristallinen Proben wurden durch Sinterung der keramischen Ausgangsstoffe [63] hergestellt. Alle im folgenden beschriebenen Prozesse fanden unter Standardatmosphäre statt. Die Proben wurden von P. Adelman vom IFP synthetisiert.

1. Die pulverförmigen Ausgangsstoffe Pr₆O₁₁, CaCO₃ und MnCO₃ werden vorgeglüht, um sie von Wasserrückständen zu befreien. Danach werden sie im jeweils gewünschten Verhältnis eingewogen.
2. In einer Kugelmühle werden die Bestandteile gemischt und zerkleinert.
3. Zur Karbonat-Zersetzung wird das feine Pulver für 24 h auf 900 °C erhitzt.
4. Das (nun von Kohlenstoff befreite) Pulver wird erneut gemahlen. Dies ist wichtig, um eine geringe Korngröße zu erzielen, damit die abschließende Reaktion zum Kristall möglichst vollständig abläuft.
5. Das Pulver wird in Pellets gepresst. Hierdurch wird der Abstand der Körner minimiert (wiederum zur Reaktionsoptimierung) und die Probe in eine für die Experimente dienliche Form gebracht.
6. Die finale Reaktion zum Endprodukt und das zeitgleiche Sintern erfolgt je nach Dotiergrad x bei Temperaturen zwischen 1100 °C (CaMnO₃) und 1400 °C (PrMnO₃).
7. Zur Untersuchung im Ultrahochvakuum der WERA-Beamline werden Bruchstücke der Pellets mittels eines leitfähigen Zwei-Komponenten-Klebers auf (für das Transfersystem der WERA konzipierte) Probenhalter geklebt. Dies ermöglicht die abschließende Feilung der Oberfläche *in-situ* bei $p < 10^{-8}$ mbar, um eine frische Oberfläche, ohne Kontamination aus der Umgebungsluft, herzustellen.



(a) Pellets



(b) Halter



(c) Feile

Abbildung 4.3: a) Die fertigen Probenpellets werden für XAS-Messungen b) auf für das WERA-Transfersystem konzipierte Probenhalter geklebt und anschließend c) *in situ* gefeilt, um die Oberfläche von Kontamination aus der Umgebungsluft zu reinigen.

4.2.2 Charakterisierung - Diffraktion

Alle Proben wurden durch Pulverdiffraktion charakterisiert. An die gemessenen Diffraktogramme wurden von M. Merz vom IFP durch Rietveld-Verfeinerung berechnete Kurven angepasst, wie in Abbildung 4.4 zu sehen. Aus diesen Fits wurden die Stöchiometrie der Kationen, die genaue Position der Atome innerhalb der Elementarzelle und die Größe derselben ermittelt. Die für polykristalline Proben ungewöhnlich guten Residualwerte von typischerweise $R_{wp} = 4\%$ zeugen von einer guten Qualität der Proben.

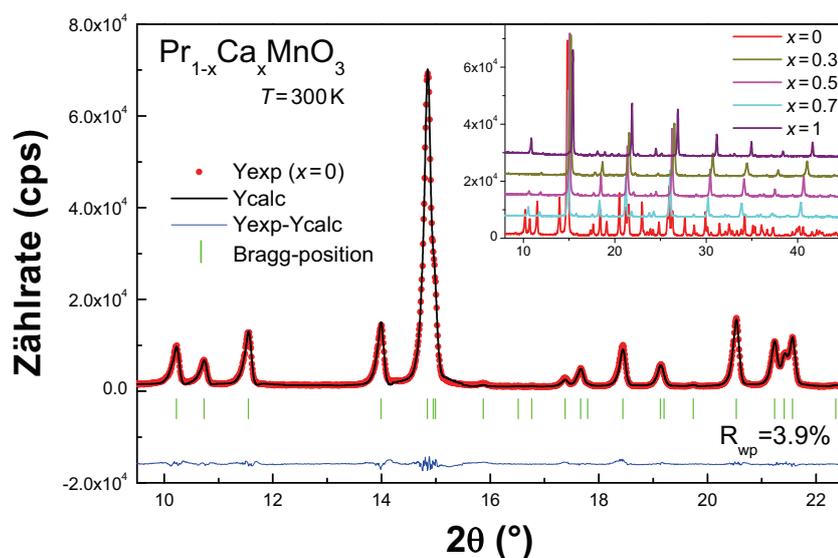


Abbildung 4.4: Pulverdiffraktogramme einiger $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Proben bei Raumtemperatur. Die exzellente Übereinstimmung zwischen Rietveld-Fit (Ycalc) und dem Diffraktogramm der undotierten Probe (Yexp) wird deutlich in der geringen Amplitude der blauen Differenzkurve und dem niedrigen R_{wp} -Wert. Dies gilt ebenso für die systematisch verschobenen Peaks anderer Diffraktogramme dieser Serie (siehe Inset).

Die Entwicklung der Gitterparameter in Abbildung 4.5 zeigt, dass die $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Verbindungen bei Raumtemperatur über den gesamten Dotierbereich ($0 \leq x \leq 1$) eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur der Raumgruppe $Pbnm$ aufweisen, in Übereinstimmung mit Neutronendiffraktionsdaten [63]. Dabei ist die orthorhombische Verzerrung des Systems erst für $x > 0.3$ konstant, vorher ist das System zusätzlich verzerrt. Die Mn-O-Bindungslängen innerhalb der Oktaeder für niedrige Dotiergrade (Mn^{3+} -reiche Proben) sind charakteristisch für eine Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders. Bereits bei $x = 0.3$ hat diese Verzerrung jedoch deutlich an Ausprägtheit verloren.

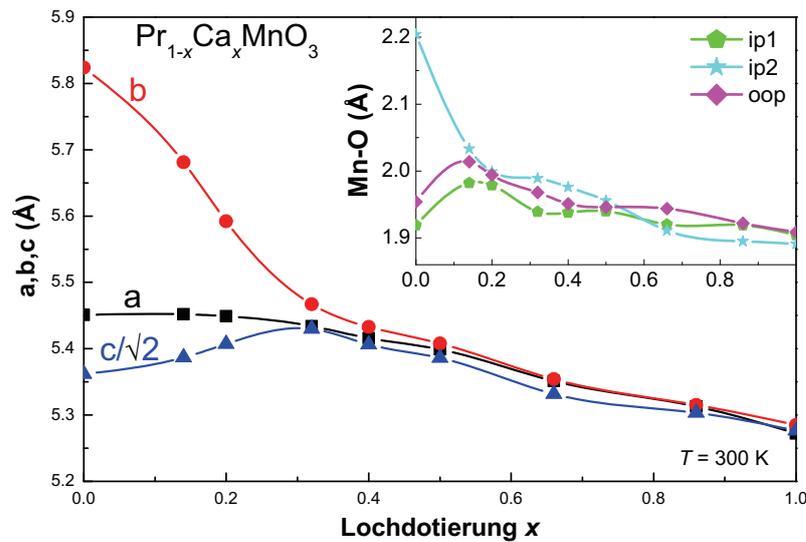


Abbildung 4.5: Entwicklung der Gitterparameter mit Lochdotierung x . Für alle x liegt eine orthorhombische Verzerrung vor, die für $x > 0.3$ konstant wird. Die ermittelten Gitterparameter stimmen gut mit den Strukturdaten aus [63] überein. Der vergrößerten Mn-O-Abstand ip2 bei kleinen x ist charakteristisch für eine Asymmetrie der Oktaeder aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung.

4.2.3 Charakterisierung - chemische Analysen

Neben der Charakterisierung durch Pulverdiffraktion wurden die Proben auch durch nasschemische Methoden unter der Leitung von Frau Dr. Adelhelm am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) analysiert. Bei den beiden im folgenden vorgestellten Methoden ist man – im Gegensatz zur Röntgendiffraktion, die lediglich die in die Kristallstruktur eingebundenen Atome berücksichtigt – auf *alle* Atome innerhalb der Probe sensitiv.

Verifikation der Kationen-Verhältnisse durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der RFA nach der Boratscheibenmethode werden die Elektronen der Probe durch einen polychromatischen Röntgenstrahl angeregt, und die Intensität der von der Probe emittierten Fluoreszenz-Linien (v.a. K_{α} und K_{β}) wird detektiert. Im Gegensatz zur verwandten WDX (Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie) kann diese Methode exakte quantitative Ergebnisse liefern. Dies wird durch eine geschickte Probenpräparation erreicht, bei der die Massen aller beteiligten Komponenten bis auf $\pm 1 \mu\text{g}$ genau durch Einwaage bestimmt werden.

Ca-Gehalt x			O-Gehalt	
Nominell	Rietveld	RFA	TGHE	RFA
0	0	0	2.717	3.028
0.075	0.14	0.071	2.869	3.003
0.15	0.2	0.145	2.842	3.005
0.3	0.32	0.33	2.938	3.003
0.4	0.4	0.39	2.905	3.002
0.5	0.5	0.492	2.968	2.997
0.7	0.66	0.689	2.953	3.008
0.86	0.86	0.852	2.980	3.010
1	1	0.969	2.861	3.031

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Ca-Dotierung x und des Sauerstoff-Gehalts der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Proben. Die Proben mit $x = 0.86$ und $x = 1$ wurden nach erfolgreicher Nachbeladung mit Sauerstoff (vergl. Abbildung 4.6) untersucht.

Ein Vergleich der Zählraten mit einer Kalibrationskurve, gemessen an Standards bekannter Masse und bekannter Stöchiometrie, liefert die Massenprozent ω des jeweiligen Elements. Unter Vernachlässigung kleiner Verunreinigungen der Probe (v.a. durch Wasser, das sich gerne an Oberflächen von Oxiden anlagert) gelten die Annahmen $\sum_i \omega_i = 100\%$ und $\sum_i n_i = 100\%$, wobei n_i sogenannte Atomprozent darstellen. Damit lassen sich die Massenprozent direkt in die in Tabelle 4.1 aufgelisteten stöchiometrischen Faktoren umrechnen.

Überprüfung der Sauerstoffstöchiometrie

Die elektronische Struktur der TMO ist stark von der Stöchiometrie des Sauerstoffs abhängig. Abweichungen von der nominellen Konzentration in den (113)-Manganaten $\text{O}_{3\pm\delta}$ beeinflusst nach Abbate et al [64] die elektronische Struktur überraschend ähnlich zu einer Änderung der Lochdotierung. Da jedes zusätzliche Sauerstoffatom zwei Löcher erzeugt, bewirkt eine Abweichung $\delta = 0.05$ von der nominellen Sauerstoffstöchiometrie einen Fehler in der Lochdotierung von $x = 0.1$. Generell ist es jedoch äußerst schwierig, exakte quantitative Aussagen über den Sauerstoffgehalt zu machen. Eine Möglichkeit hierzu ist die folgende:

Normierung der Kation-RFA-Daten auf 100 Massenprozent Mit der RFA ist die Stöchiometrie des Sauerstoffs nicht direkt zugänglich, da allgemein die Fluoreszenzlinien leichter Elemente (bereits vor dem Detektor) absorbiert werden, so dass sie

nicht quantitativ korrekt detektiert werden können. Dennoch können im Falle der Pr_{1-x}Ca_xMnO₃-Serie die Massen-% aller anderen beteiligten Elemente gemessen, und die verbleibenden Massenprozent dem Sauerstoff zugeordnet werden.

Trägergas-Heissextraktion (TGHE) Bei der TGHE wird eine eingewogene Menge an Probengut in einem Graphitbehälter unter Zusatz von Platin (als Katalysator) auf 2000 °C erhitzt. Hierdurch reagiert sämtlicher Sauerstoff der Probe mit dem Kohlenstoff des Graphits zu CO oder CO₂. Das Gasvolumen wird detektiert und lässt Rückschlüsse auf die Massen-% des (sich ursprünglich in der Probe befindenen) Sauerstoffs zu. Diese Methode ist jedoch mit einem großen Fehler behaftet, und nur bedingt reproduzierbar [65]. Daher wird diesen Ergebnissen keine große Signifikanz zugeordnet, sie werden nur der Vollständigkeit halber in Tabelle 4.1 aufgeführt.

4.2.4 Charakterisierung - *in situ* durch Elektronenspektroskopie

Auch an der WERA-Beamline selber wurden die Proben nach dem Feilen charakterisiert. Hier sind zwar die Methoden eingeschränkt, dafür wird die Probe exakt in dem Zustand (und auch mit einer ähnlichen Oberflächensensitivität) charakterisiert, mit der sie später auch gemessen wird.

Amplitude des O-K-prepeaks Eine elegante Methode – wenngleich nur für qualitative Aussagen – ist die Bestimmung der unbesetzten Zustandsdichte (*density of states*, DOS) durch NEXAFS-Spektroskopie bei der Energie des Mn3d-O2p-Hybridbandes (um 528 eV). Diese energetische Region in den Spektren wird auch als „prepeak“ bezeichnet. Hier trägt lediglich Sauerstoff zur DOS bei, der auf einem regulären Gitterplatz der AMnO₃-Struktur eingebaut ist, d.h. man ist *nicht* sensitiv für Sauerstoff, der in einer unerwünschten Phase vorliegt, sei es als Oberflächenverunreinigung oder als Defekt in der Kristallstruktur. Da die Löcher direkt in das Mn3d-O2p-Hybridband dotiert werden, wird ein lineares Anwachsen der Amplitude des Peaks im O-K-Spektrum erwartet (vergl. auch Kapitel 5.2.2). Sowohl ein Überschuss als auch ein Defizit an - in der Struktur eingebundenem - Sauerstoff führt zu einer Änderung der Amplitude [66].

In Abbildung 4.6 sieht man, dass die Amplitude nahezu linear mit der Lochdotierung x ansteigt. Lediglich die drei am stärksten lochdotierten Proben weisen eine leichte Abweichung von diesem Trend auf. Proben mit $x = 0.86$ und $x = 1$ wurden nach der eigentlichen Synthese bei 500 °C in Normalatmosphäre getempert. Ein Vergleich der Amplitude des O-K-prepeaks vor und nach dem Tempern zeigen eine erfolgreiche Nachbeladung der Proben. Exakte quantitative Aussagen sind mit dieser Methode leider nicht möglich.

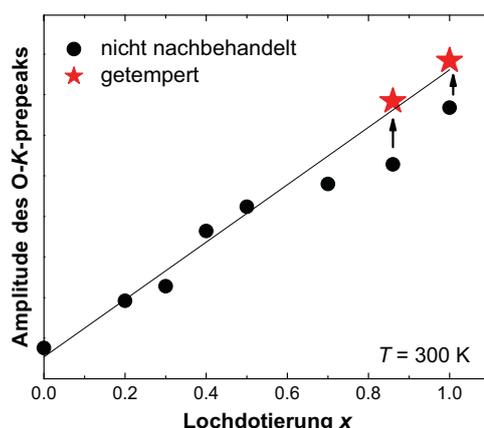


Abbildung 4.6: Amplitude des O-K-prepeaks für alle Lochdotierungen. Die Linie ist eine lineare Regression an die ersten fünf Dotiergrade und spiegelt gut den Trend der Messpunkte wider. Bei den von dem beobachteten Trend am stärksten abweichenden Proben $x = 0.86$ und $x = 1$ konnten durch Nachtempern der Sauerstoffgehalt erhöht werden, so dass auch sie letzten Endes zu dem beobachteten Trend passten.

Überprüfung der Pr-Valenz mittels XAS

Durch die Veränderung des $\text{Pr}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ -Verhältnisses am A-Platz sollen direkt Löcher in die Mn-O-Bindungen dotiert werden. Sowohl Sauerstoff als auch das Erdalkalimetall Calcium haben nur eine mögliche Oxidationsstufe (-II bzw. +II). Praseodym hingegen kann sowohl in Pr^{3+} - als auch in einer (weniger stabilen) Pr^{4+} -Valenz vorliegen und durch Annahme der höheren Valenz die angestrebte Lochdotierung kompensieren.

Aufgrund starker Multiplett-Effekte lassen sich die $M_{4,5}$ -Kanten der beiden Pr-Valenzen gut voneinander unterscheiden. Ein direkter Vergleich der in TEY gemessenen Pr- $M_{4,5}$ -Kanten der verwendeten Proben mit berechneten Pr^{3+} - und Pr^{4+} -Spektren [67] bestätigt, dass das Praseodym in den Proben ausschließlich als Pr^{3+} vorliegt (siehe Abb. 4.7).

Photoemissionsspektren

Photoemissionsspektroskopie ist die oberflächensensitivste der in dieser Arbeit angewandten Methoden; die Informationstiefe liegt hier – für Anregungsenergien im Weichröntgenbereich – typischerweise bei 10 \AA (vergl. Abbildung 3.5). Da die Oberflächen der Proben anfällig sind für Verschmutzungen und Oberflächendefekte und die verwendeten Messmethoden deutlich volumensensitiver sind, sind Probencharakterisierungen durch PES-Spektren eine Abschätzung des „schlimmsten Falles“; selbst in den PES-

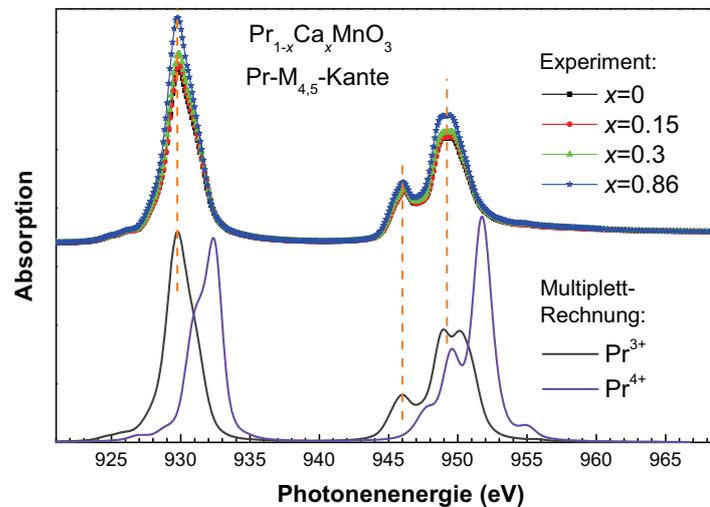


Abbildung 4.7: Vergleich der gemessenen Pr- $M_{4,5}$ -Kanten mit Multiplett-Berechnungen [67] für die Pr^{3+} und Pr^{4+} Valenz. Die Übereinstimmung der experimentellen Spektren in ihrer spektralen Form deutet darauf hin, dass alle die gleiche Valenz haben. Der Vergleich mit den berechneten Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Pr^{3+} -Konfiguration.

Spektren sichtbare Defekte beeinflussen nicht zwangsläufig gravierend die Messungen. Im Umkehrschluss sind bei einem guten PES-Spektrum auch keine zusätzlichen Defekte im Volumen der Probe zu erwarten.

In Abbildung 4.8 sieht man, dass alle erwarteten elementspezifischen Peaks bei den spezifischen Bindungsenergien [68] vorgefunden werden. Zudem steigt wie erwartet mit höherer Ca-Dotierung x auch die Amplitude des $\text{Ca}2p$ -Peaks an.

4.3 $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Einfluss des chemischen Drucks

4.3.1 Dünnfilmpräparation durch MAD

Die untersuchten Dünnfilme wurden von S. Hühn (Universität Göttingen) durch die metallorganische Aerosol-Deposition (*metalorganic-aerosol-deposition* MAD) nach Moshnyaga *et al.* [70] im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität Göttingen hergestellt. Zur Verfügung standen insgesamt vier Dotiergrade der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Serie.

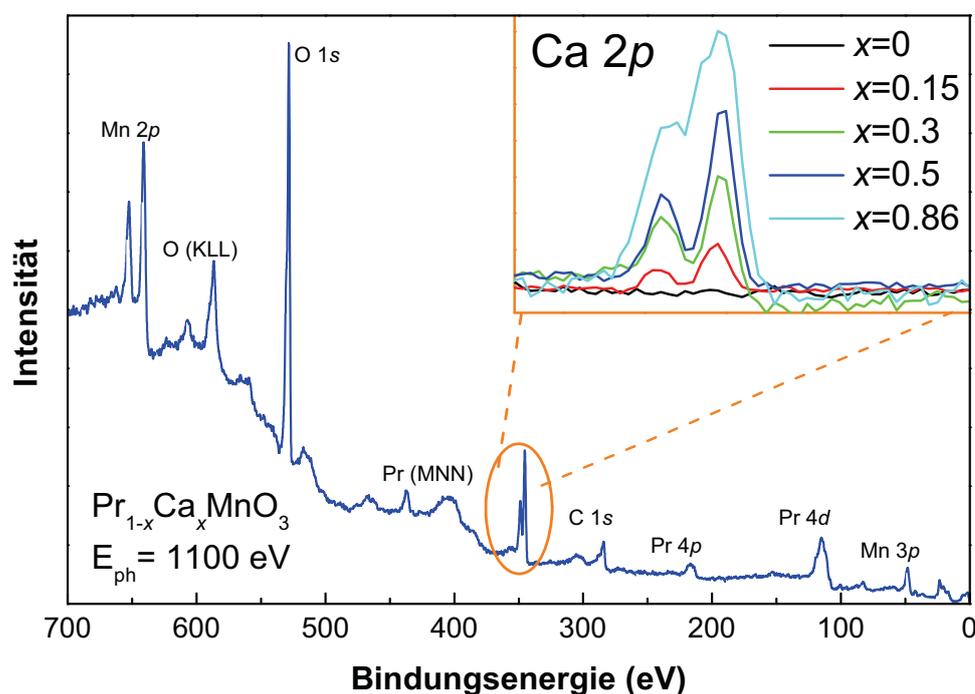


Abbildung 4.8: Photoemissionsspektrum der $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Probe bei einer Anregungsenergie von 1100 eV. Den Peaks wurden entsprechend Literaturangaben [68] Rumpfniveaus zugeordnet. Der untergrundbereinigte [69] Anstieg des $\text{Ca}2p$ -Peaks im Inset verläuft parallel zu den ansteigenden Ca-Dotierungsgraden. Die geringe Amplitude des $\text{C}1s$ -Peaks (residuale Verunreinigung durch Kohlenstoff) unterstreicht den Erfolg des Feilens der Proben *in situ*.

Bei der MAD werden Metallacetylacetonate der den Filmen zugrunde liegenden Elemente in Lösung im gewünschten Verhältnis gemischt. Diese Lösung wird, wie in Abbildung 4.9 skizziert, durch eine Düse gepresst, so dass ein Aerosol mit Tröpfchendurchmessern von $\approx 20\ \mu\text{m}$ entsteht. Dieses Aerosol wird durch ein Trägergas auf das auf der Heizplatte erwärmte Substrat transportiert. Die Präparation der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Filme erfolgte typischerweise bei Wachstumstemperaturen von $650 - 700\ ^\circ\text{C}$ und Depositionsraten von $30\ \text{nm}/\text{min}$.

Die Filme wurden ungefähr $70\ \text{nm}$ dick auf Magnesiumoxid-Substrat aufgewachsen. Durch die starke Diskrepanz zwischen den Gitterkonstanten des Substrats ($4.21\ \text{\AA}$)[71] und des (pseudokubischen) Films ($\approx 5.43\ \text{\AA}$)[72] wächst hierbei die erste Monolage des Films ungeordnet auf, alle weiteren wachsen homoepitaktisch auf dieser auf. Verspannungen brauchen also im folgenden nicht berücksichtigt zu werden.

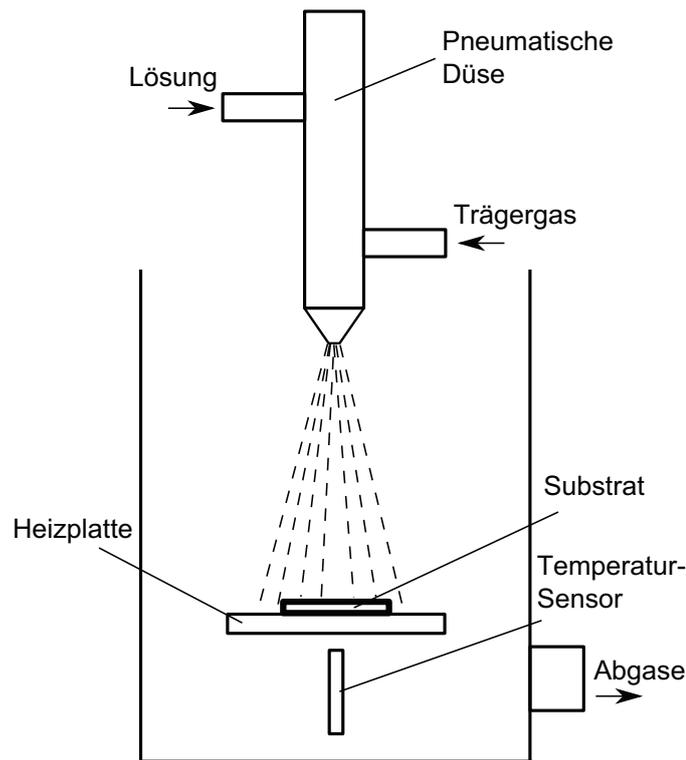


Abbildung 4.9: Präparation dünner Filme mittels MAD. Die flüssigen Vorstufen werden als feiner Nebel auf das geheizte Substrat gesprüht. Aufgrund der starken Diskrepanz zwischen den Gitterkonstanten des Substrats und des Films wächst der Film relaxiert auf. Skizze nach [70].

4.3.2 Bestimmung der Isolator-Metall-Temperatur T_{IM}

Die Widerstands- und Magnetisierungsmessungen wurden an der Universität Göttingen durchgeführt [73]. Bei den CMR-Manganaten erfolgt der Isolator-Metall (IM)-Übergang bei der gleichen Temperatur wie der Übergang von der magnetisch ungeordneten Phase in die ferromagnetisch geordnete. Daher können die Übergangstemperaturen sowohl aus den Magnetisierungs- als auch aus den Transportmessungen bestimmt werden; T_{IM} und T_C wurden jeweils am Wendepunkt² der einzelnen Kurven aus Abbildung 4.10 abgelesen und in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Wie erwartet, sind die Temperaturen nahezu identisch. Diese Übergangstemperaturen werden daher im Rahmen dieser Arbeit nur noch als T_C bezeichnet.

²Aufgrund der logarithmischen Skala der Transportmessungen erscheint es, als seien die Wendepunkte bei zu hohen Temperaturen eingezeichnet.

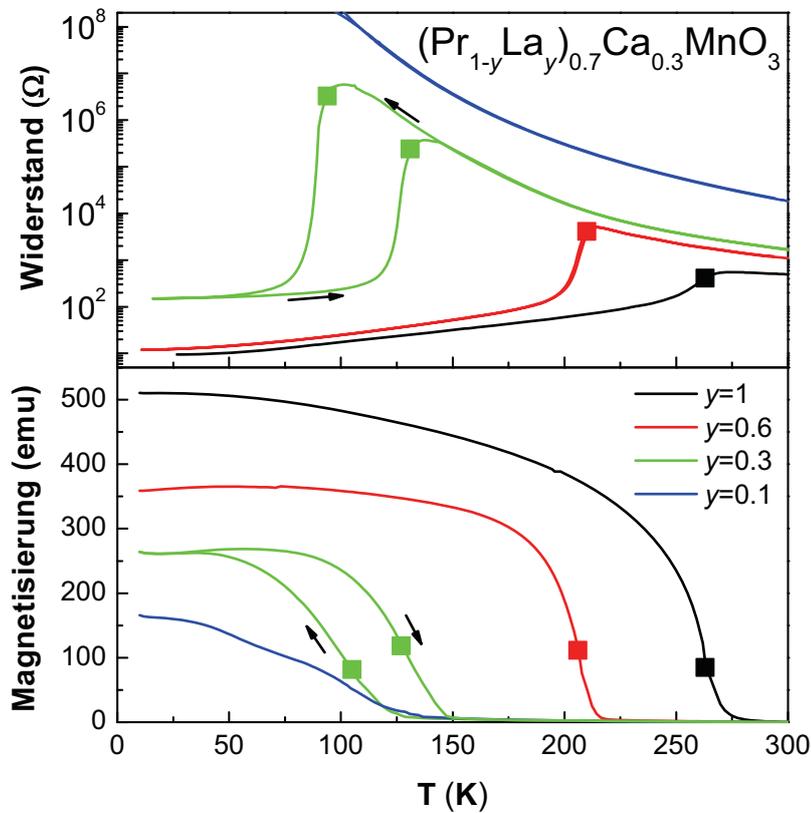


Abbildung 4.10: Transport- und Magnetisierungsmessungen an den $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Proben. Die Proben mit $y \geq 0.3$ weisen einen FM-M-Grundzustand auf. Die Quadrate zeigen die Wendepunkte² der jeweiligen Kurve, an denen die Übergangstemperaturen T_C abgelesen wurden. Daten aus [73].

Probe	T_{IM}	T_C
$y = 1$	263	263
$y = 0.6$	210	206
$y = 0.3$ (heizen)	131	127
$y = 0.3$ (kühlen)	94	96

Tabelle 4.2: Temperaturen des magnetischen (T_C) und des Isolator-Metall-Übergangs (T_{IM}), bestimmt aus den Wendepunkten² der Graphen aus Abb. 4.10.

5 Die Lochdotierserie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

In diesem Kapitel werden die Spektren der Mn- $L_{2,3}$ - und der O- K -Kanten als Funktion der Lochdotierung x untersucht. Da die Mn3 d - mit den O2 p -Zuständen hybridisieren, bilden beide Kanten dieses Hybridband ab. Aufgrund der Unterschiede im Anregungsprozess liefern die beiden Kanten komplementäre Information über die elektronische Struktur. In Abschnitt 5.3 wird zunächst die Konsistenz der aus den beiden Kanten gewonnenen Erkenntnisse belegt, damit dann in Abschnitt 5.4 diese unterschiedlichen Herangehensweisen an das Problem zu einer detaillierten Interpretation der O2 p -Mn3 d -Zustandsdichte des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Systems führen.

5.1 Mn- $L_{2,3}$ -Kanten: Physik der MnO_6 -Oktaeder

Bei den 2 p -Rumpflöchern der 3 d -Systeme sind die intra-atomaren Wechselwirkungen stärker als der Einfluss durch Hybridisierungen [44]. Daher vermitteln die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten einen eher „lokalen“ Blick auf die atomaren Zustände des Mn-Ions, die die Festkörpereffekte lediglich als Störung spüren. Aufgrund der im Vergleich zu der O- K -Kante wesentlich schwächer ausgeprägten Verbreiterung durch Bandstruktureffekte kann die lokale elektronische Struktur anhand der Mn- $L_{2,3}$ -Kanten präzise aufgeschlüsselt werden.

5.1.1 Änderung der spektralen Form mit Lochdotierung x

Durch Änderung der Valenz des spacer-Ions A werden Löcher direkt in die Mn-O-Bindungen dotiert, da die ersten Zustände oberhalb der Fermienergie Teil des O2 p -Mn3 d -Hybridbandes sind. Mit zunehmender Lochdotierung ändern sich die Natur der Bindung, die Valenz der Mn-Ionen sowie das durch die O²⁻-Oktaeder erzeugte Kristallfeld. Diese Änderungen der elektronischen Struktur beeinflussen direkt die spektrale Form der Mn $L_{2,3}$ -Kanten, wie in Abb. 5.1 zu sehen ist.

Zusätzlich zu den systematischen Änderungen in der spektralen Form der Schultern der beiden Hauptpeaks kommt es mit zunehmender Lochdotierung x zu zwei Effekten:

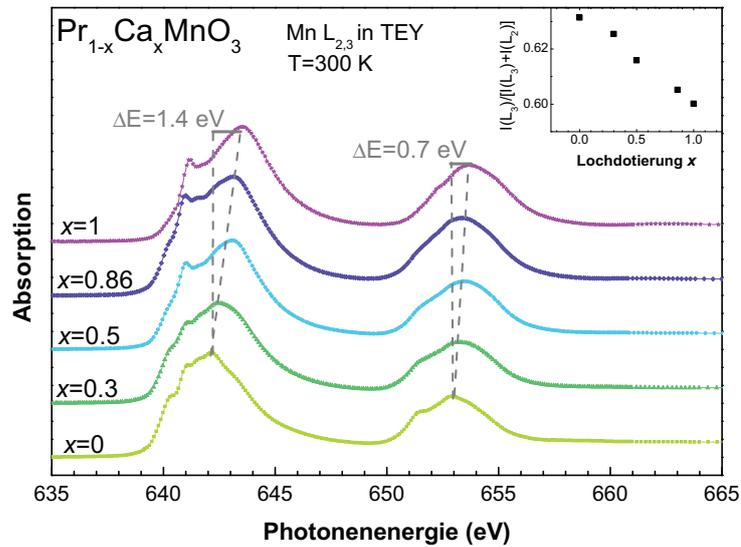


Abbildung 5.1: Mn- $L_{2,3}$ -Kanten in TEY für verschiedene Lochdotierungen x . Die - durch Multiplett-Effekte dominierte - spektrale Form ändert sich mit der Lochdotierung x . Mit zunehmendem x wandern die Hauptpeaks zu höheren Bindungsenergien, zeitgleich nimmt das Verhältnis der Peakhöhen $I(L_3)/[I(L_2)+I(L_3)]$ ab (siehe Inset).

1. Verschiebung beider Hauptpeaks zu höheren Bindungsenergien. Diese sogenannte „chemische Verschiebung“ entsteht direkt durch die sich ändernde Valenz des betrachteten Ions. Je weniger Elektronen am Mn-Platz vorhanden sind, desto stärker sind die verbleibenden gebunden. Um die energetische Absenkung der Rumpfniveaus zu quantifizieren, bietet sich ein Blick auf die Verschiebung des L_2 -Peaks an. Dieser ist hierfür besser geeignet als der L_3 -Peak, da sich seine spektrale Form über die Dotierserie hinweg kaum ändert und damit die Bestimmung seines Schwerpunkts für alle x nach einheitlichen Kriterien erfolgen kann. Die abgelesene Verschiebung von 700 meV ist in guter Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 5.3.1 anderweitig bestimmten Wert.
2. Abnahme des Verzweungsverhältnisses $I(L_3)/[I(L_2)+I(L_3)]$ [74], siehe Inset von Abbildung 5.1. Aufgrund der Multiplizität der den Kanten zugrunde liegenden $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus wird ein Verhältnis von 2:(2+1) erwartet. Die mit wachsendem x zunehmende Abweichung von diesem statistischen Wert wird als Indiz dafür gewertet, dass – durch die bei leichten TM schwächer ausgeprägte Spin-Bahn-Aufspaltung – die $j_{1/2}$ - und $j_{3/2}$ -Anregungen nicht mehr getrennt, sondern als quantenmechanische Mischung betrachtet werden müssen [75, 76].

5.1.2 Berechnete Spektren für die Mn-Kanten

Um aus den gemessenen Mn-Spektren die physikalisch interessanten Parameter zu extrahieren, müssen diese mit berechneten Multiplett-Spektren verglichen werden. Die Multiplett-Spektren wurden von M. Merz (IFP) mit dem Programm von de Groot [77] berechnet, das auf dem Code von Thole [78, 74] beruht. Die wichtigsten Parameter in diesem Ansatz sind die Kristallfeldaufspaltung $\Delta(\text{CF})$, die Ladungstransferenergie $\Delta(\text{CT})$ und die Stärke der Jahn-Teller-Verzerrung $\Delta(\text{JT})$. Diese werden in den Rechnungen systematisch variiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung der gerechneten mit den experimentellen Spektren zu erzielen. $\Delta(\text{CT})$ beschreibt hierbei die Energie, die für den Transfer eines Elektrons vom Sauerstoff zum Mangan aufgebracht werden muss. Bereits die Variation eines dieser Parameter ändert die spektrale Form der kalkulierten Multipletts gravierend, wie exemplarisch in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Energie der Jahn-Teller-Verzerrung $\Delta(\text{JT})$ wird in diesem Beispiel bei konstantem $\Delta(\text{CF})$ und $\Delta(\text{CT})$ variiert. Hierbei ändert sich die spektrale Form des Multipletts so stark, dass die Übereinstimmung für $\Delta(\text{JT}) = 1.2 \text{ eV}$ eindeutig am besten dem gemessenen Spektrum entspricht. In Abbildung 5.2 wird exemplarisch nur ein Bruchteil der berechneten Spektren gezeigt. Die einzelnen Parameter wurden in wesentlich feineren Energieschritten gerastert. Für die beiden Endkonfigurationen $x = 0$ und $x = 1$, bei denen das Mangan nur als Mn^{3+} bzw. Mn^{4+} vorkommt, wurden insgesamt etwa 1400 Spektren durch engmaschige Variation aller physikalisch sinnvollen Parametersätze berechnet.

5.1.3 Vergleich der experimentellen mit den berechneten Spektren

Ein Vergleich dieser berechneten Spektren mit den gemessenen Kurven gleicher Valenz ergibt, dass es für beide experimentellen Spektren jeweils ein recht eindeutiges „bestes“ gerechnetes Spektrum gibt. Abb. 5.3 zeigt die exzellente Übereinstimmung der spektralen Form der Messkurven mit den zugehörigen berechneten Kurven. Außerdem sind die den Rechnungen zugrunde liegenden Parameter $\Delta(\text{CF})$, $\Delta(\text{CT})$ und $\Delta(\text{JT})$ angegeben.

Die Werte für J_{ex} sind keine Eingabeparameter zur Berechnung der Kurven, sie ergeben sich vielmehr aus der Rechnung. Für Mn^{3+} lässt sich J_{ex} aus dem Wert von $\Delta(\text{CF})$ ermitteln, für den das System von einer Konfiguration mit großem Gesamtspin (hier: $S = 2$) (*high spin*, HS) zu einer mit niedrigem Gesamtspin (*low spin*, LS) übergeht. Mn^{4+} kommt nur in einer Spinkonfiguration vor. Hier lässt sich die Energie von J_{ex} durch die Anzahl von Elektronen am Mn-Platz abschätzen: $J_{ex, \text{Mn}^{4+}} \approx 3/4 \cdot J_{ex, \text{Mn}^{3+}}$

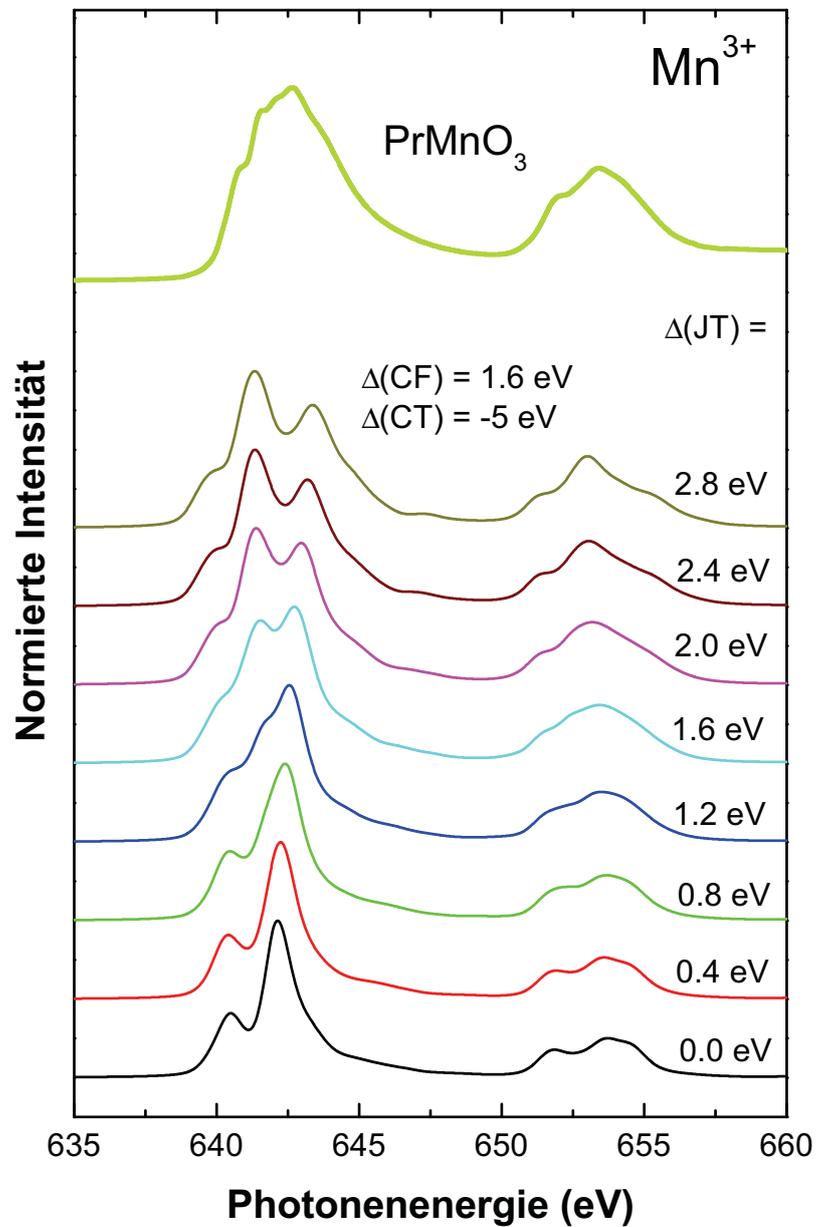


Abbildung 5.2: Berechnete Multiplett-Spektren. Für dieses Beispiel wurde als einziger Parameter $\Delta(\text{JT})$ variiert; Valenz, $\Delta(\text{CF})$ und $\Delta(\text{JT})$ wurden konstant gehalten. Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve wird unter Annahme einer Jahn-Teller-Verzerrung der Stärke $\Delta(\text{JT}) \approx 1.2 \text{ eV}$ erzielt. Gezeigt wird nur ein Bruchteil der berechneten Spektren, die Parameter wurden in wesentlich feineren Energieschritten gerastert.

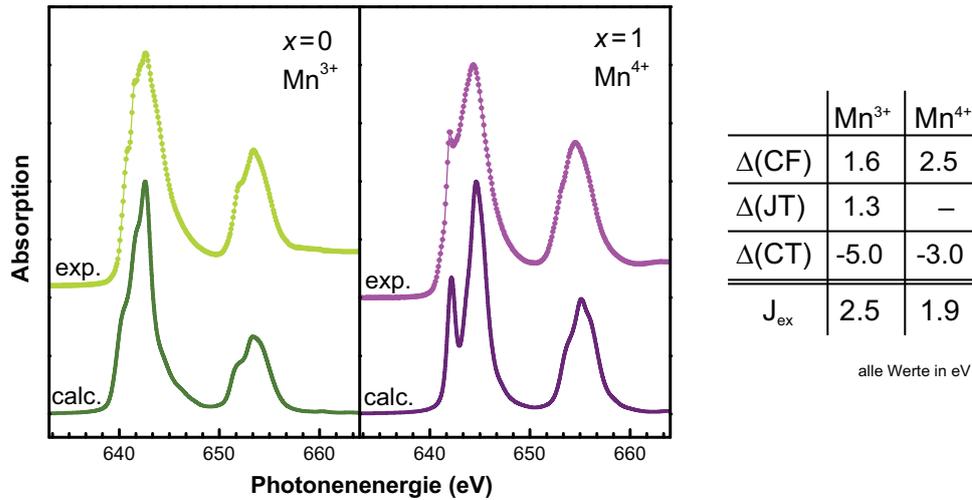


Abbildung 5.3: Darstellung der gemessenen Mn- $L_{2,3}$ -Kanten für $x = 0$ und $x = 1$ mit den berechneten Spektren, deren spektrale Form am besten mit diesen übereinstimmt. Die Energieverbreiterung der berechneten Spektren wurde bewusst zu niedrig angesetzt, damit die Strukturen klarer sichtbar sind. In der Tabelle rechts sind die den berechneten Spektren zugrunde liegenden Parametertripel aufgeführt. Die Werte für J_{ex} wurden wie im Text erwähnt ermittelt.

Die Parameter für gemischte Mn-Valenzen (entsprechend mittleren Lochdotierungen $0 < x < 1$) konnten nicht bestimmt werden. An die entsprechenden Spektren müssten Linearkombinationen der Randkonfigurationen angepasst werden, entsprechend stiege die Anzahl möglicher Kombinationen der Parameter stark an.

Es wurde auch versucht, die berechneten Kurven für gemischtvalente Konfigurationen an die jeweils korrespondierenden experimentellen Spektren zu fitten, ein Verfahren, das bei ähnlichen Rechnungen für Kobaltate eindeutige Lösungen lieferte [50]. Im Falle der Mangankanten stellte sich dieses Verfahren als nicht durchführbar heraus, da sich die angenommenen Werte der drei Parameter über den Dotierbereich hinweg stark ändern. Dies führt voraussichtlich dazu, dass es zu einem experimentellen Spektrum gemischter Valenz nicht mehr *einen* eindeutigen Parametersatz gibt, sondern mehrere gleichberechtigte Lösungen existieren, bei denen die spektrale Form der gerechneten Kurve gut mit der gemessenen übereinstimmt.

5.1.4 Termschemata der atomaren Zustände des Mn^{3+} und des Mn^{4+} für $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Die oben ermittelten Parametertripel für das Mn^{3+} - und das Mn^{4+} -Spektrum führen zu eindeutigen Termschemata der atomaren Energieniveaus für die $\text{Mn}3d$ -Zustände. Abbildung 5.4 zeigt eine maßstabsgetreue Auftragung der resultierenden Zustände. Ebenso wird dargestellt, wie die verschiedenen Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls die Entartung der $\text{Mn}3d$ -Zustände aufheben. Dies ist wichtig, um zu verstehen, welche Charakteristika diese Wechselwirkungen den erwarteten Zuständen aufprägen.

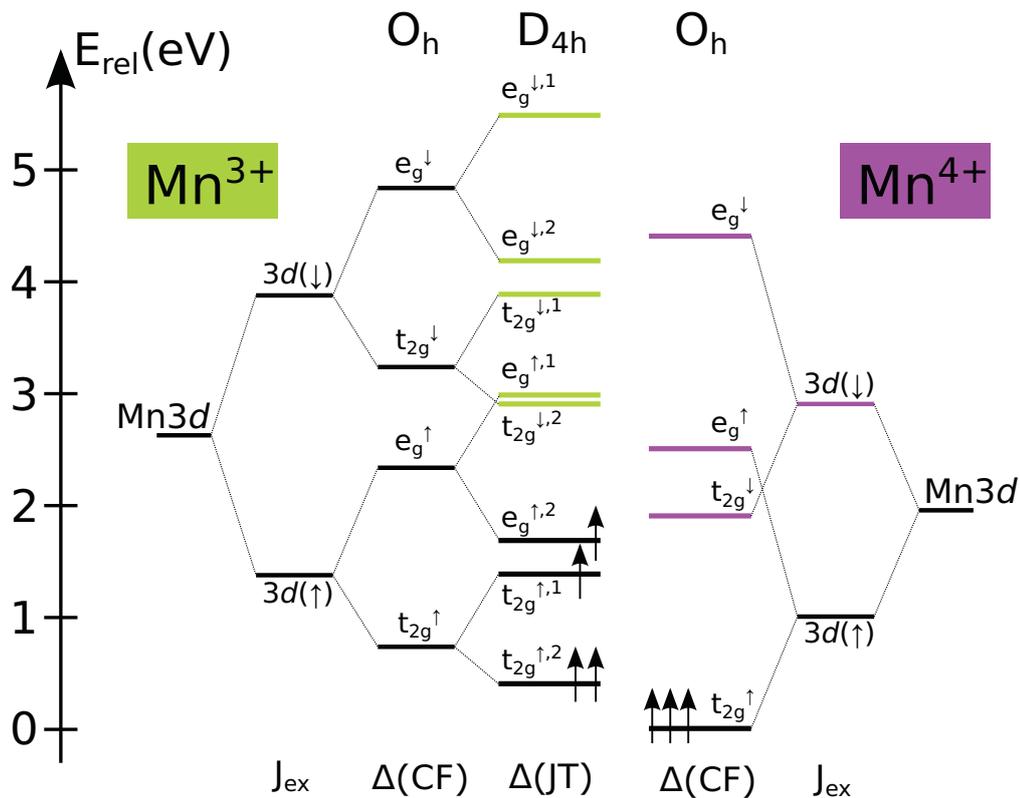


Abbildung 5.4: Maßstabsgetreue Auftragung der $\text{Mn}3d$ -Zustände für die Endkonfigurationen PrMnO_3 (links) und CaMnO_3 (rechts). Die energetische Position der Zustände ist bestimmt durch ein Zusammenspiel verschiedener Wechselwirkungen. Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Niveaus ergeben sich aus den für die Multipllett-Anpassung an die Mn -Spektren benutzten Parametertripel.

Die zehn $\text{Mn}3d$ -Zustände werden zunächst durch die Austauschwechselwirkung J_{ex} in „spin-up“- und „spin-down“-Bänder aufgespalten. J_{ex} beschreibt also die Energie, die für einen Spinflip aufgewendet werden muss.

Diese Bänder werden wiederum durch die Anisotropie des oktaedrischen Kristallfelds in e_g - und t_{2g} -Bänder aufgespalten, wobei die Zustände der e_g -Bänder Elektronen beschreiben, die sich – aufgrund der Ausrichtung der d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale – näher an den umgebenden O^{2-} -Ionen aufhalten und damit energetisch ungünstiger sind.

Bei der $Mn^{3+}(d^4)$ -Konfiguration halten sich vier d -Elektronen am Mn-Platz auf, entsprechend sind die untersten vier Niveaus energetisch gefüllt. Drei der Elektronen bevölkern t_{2g}^\uparrow -artige Zustände. Diese sind energetisch so weit von den unbesetzten Zuständen entfernt, dass sie unter nahezu allen Umständen besetzt sind. Sie bilden einen „lokalen Spin“ von $S = 3/2$ aus, aufgrund der starken Austauschwechselwirkung J_{ex} in den Manganaten ist ein Spin-Flip nahezu ausgeschlossen.

Das e_g^\uparrow -artige Niveau ist halb besetzt. Damit ist diese Konfiguration JT-aktiv und die Entartung der beiden e_g^\uparrow -Zustände aufgehoben. In der Mn^{4+} -Konfiguration ist das e_g^\uparrow -artige Niveau unbesetzt, das System daher JT-inaktiv. Daher erwartet man für diese Konfiguration nur halb so viele verschiedene Zustände; das System ist stärker entartet.

5.2 O-K-Kante: Blick auf die Bandstruktur

Die O-K-Spektren entsprechen elektronischen Übergängen von $O1s$ - in $O2p$ -Zustände. Im Gegensatz zu den Übergängen, die man bei den Mn- $L_{2,3}$ -Kanten betrachtet, ist hier die Wellenfunktion des Rumpfzustandes gut abgeschirmt. Entsprechend ist das O-K-Spektrum eine recht direkte Abbildung der ($O2p$ -projizierten) unbesetzten Zustandsdichte, wobei die Fläche unter dem Spektrum (das sogenannte spektrale Gewicht (*spectral weight*, SW) proportional zur Anzahl an Zuständen innerhalb des betrachteten Energieintervalls ΔE ist.

Die einzelnen Peaks des Spektrums entsprechen Hybridisierungen des Sauerstoffs mit den Kationen. Die energetische Lage der den Hybridbändern zugrunde liegenden Molekülorbitale ist aus Rechnungen bekannt. Daher kann für jeden Peak das korrespondierende Hybridband identifiziert werden [79].

5.2.1 Die verschiedenen Regionen des O-K-Spektrums

In Abb. 5.5 ist der Nahkantenbereich der O-K-Spektren für den gesamten Lochdotierbereich dargestellt. Gemäß [79, 64] entsprechen die Zustände nahe der Fermikante Hybridisierungen der $O2p$ - mit den $Mn3d$ -Zuständen, bei höheren Energien werden Hybridisierungen mit den spacer-Atomen Pr und Ca erwartet. Die energetisch höchstgelegenen Peaks werden mit $Mn4sp$ -Hybridisierungen identifiziert.

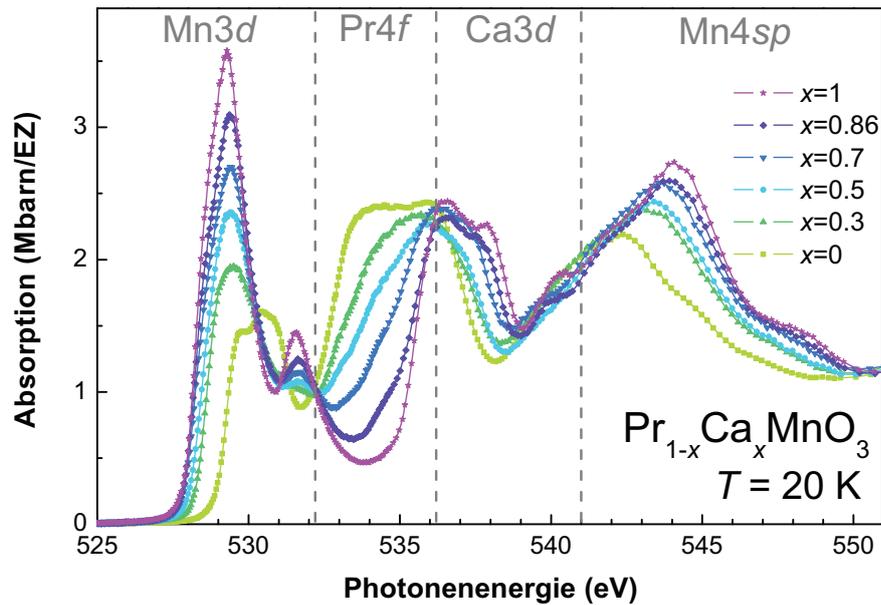


Abbildung 5.5: O-K-Nahkantenbereich der Lochdotierserie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ für verschiedene Dotiergrade x . Das Spektrum kann in mehrere energetische Regionen unterteilt werden, die Hybridisierungen der $\text{O}2p$ -Zustände mit Zuständen der Kationen entsprechen.

Die Aufteilung des Spektrums (und damit der unbesetzten $\text{O}2p$ -artigen DOS) in verschiedene energetische Regionen ist hierbei gerechtfertigt durch:

- Die oben bereits erwähnten MO-Rechnungen von Abbate [79] und entsprechende Bandstrukturrechnungen.
- Das Auftreten von isosbestischen Punkten, d.h. Punkte in denen die Stärke der Absorption nicht mit der Lochdotierung x variiert [80]. In Abbildung 5.5 manifestieren sich diese als Punkte, durch die näherungsweise alle Spektren gehen. Diese legen nahe, dass sich die einzelnen Regionen nur wenig gegenseitig beeinflussen, vermutlich als eine direkte Folge des über die gesamte Serie hinweg konstanten $\langle r_A \rangle$. Ein derartiges Verhalten wird für andere Lochdotierserien *nicht* berichtet.
- Die in Kapitel 5.1.4 für die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten ermittelten Termschemata geben eine klare Vorstellung von der energetischen Breite des $\text{O}2p$ -Mn $3d$ -Hybridbandes.
- Die Änderung im SW der Pr $4f$ - und Ca $3d$ -Regionen mit zunehmendem x ist in exzellenter Übereinstimmung mit den Erwartungen aus der nominellen Ca-Dotierung x .

5.2.2 Änderung des spektralen Gewichts in den Regionen

Das spektrale Gewicht (SW) ändert sich innerhalb der vier identifizierten Bereiche des Spektrums als Funktion der Lochdotierung x .

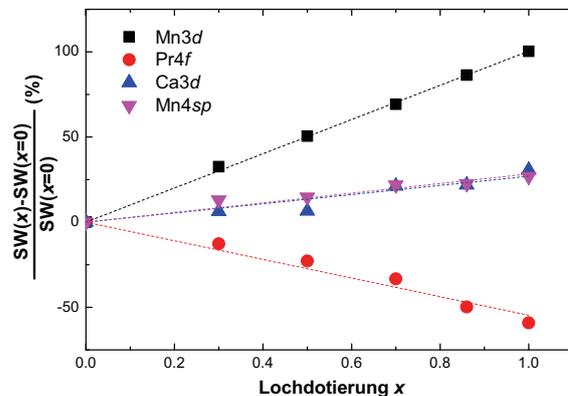


Abbildung 5.6: Prozentuale Änderung des SW in den einzelnen Regionen. In allen vier Regionen verläuft die Entwicklung des SW linear mit der Lochdotierung x .

Die Abnahme an spektralem Gewicht der $\text{Pr}4f$ - und die parallele Zunahme an SW der $\text{Ca}3d$ -Bänder wird auf die sich ändernde Stöchiometrie zurückgeführt. In der Literatur wird dieses Verhalten meist als eine Verschiebung der „kombinierten Region“ zu höheren Energien beschrieben [81]. Bemerkenswert ist, *wie* linear das SW sich für beide entwickelt. So erlauben die XAS-Spektren die Pr/Ca-Stöchiometrie exakt nachzuvollziehen, in exzellenter Übereinstimmung mit den aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Daten (vergl. Tabelle 4.2).

Die Zunahme an SW in der $\text{Mn}4sp$ -Region mit steigender Lochdotierung x wird auch von anderen Gruppen beobachtet. Die Zunahme wird dort relativ vage erklärt mit strukturellen Änderungen aufgrund der Lochdotierung, die natürlich ihrerseits die elektronische Struktur verändern. Da diese Zustände bereits über 15 eV vom Onset entfernt sind, sind sie für die Wechselwirkungen, die in der vorliegenden Arbeit studiert werden sollen, nicht relevant.

Die physikalisch interessantesten Informationen liegen in dem Bereich nahe der Absorptionskante. Hier wächst das SW des sogenannten Prepeaks ($E < 531$ eV) linear mit der Lochdotierung x an¹. Der Zuwachs an SW in dieser Region ist stark ausgeprägt: Für $x = 1$ hat sich das SW im Vergleich zur undotierten Probe verdoppelt.

¹Dieser Umstand wurde bereits in Kapitel 5.3.1 genutzt, um den Erfolg der Nachbeladung der stark lochdotierten Proben mit Sauerstoff zu überprüfen.

Dies ist ein Indiz dafür, dass die in das $\text{Mn}3d\text{-O}2p$ -Hybridband dotierten Löcher vornehmlich $\text{O}2p$ -artigen Charakter haben. Unterstützt wird diese Annahme durch die in den Multipllett-Rechnungen in Kapitel 5.1.3 ermittelten Werte für $\Delta(\text{CT})$. Laut diesen haben die dotierten Löcher bei der Mn^{3+} -Konfiguration $\approx 80\%$ und selbst in der Mn^{4+} -Konfiguration noch $\approx 70\%$ $\text{O}2p$ -Charakter (vergl. Abbildung 5.7). Damit wird auch plausibel, warum sich in den $\text{Mn-L}_{2,3}$ -Spektren über den Dotierbereich nur wenig ändert.

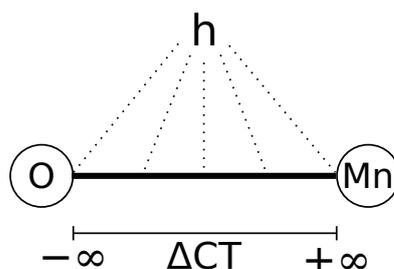


Abbildung 5.7: Schematisch dargestellte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Löcher (durch „h“ symbolisiert) in der $\text{Mn}3d\text{-O}2p$ -Bindung in Abhängigkeit von der Ladungstransferenergie $\Delta(\text{CT})$. Im betrachteten Fall beschreibt $\Delta(\text{CT})$, wieviel $\text{O}2p$ -, bzw. $\text{Mn}3d$ -Charakter die dotierten Löcher besitzen. Für die beiden (unrealistischen) Extremwerte $\Delta(\text{CT}) = \pm\infty$ würden die dotierten Löcher zu 100% zu dem Mn- bzw. Sauerstoff-Ion gehen.

5.2.3 Die $\text{Mn}3d\text{-O}2p$ -artige DOS

Da die Sauerstoffkante direkt die unbesetzte Zustandsdichte abbildet, ist die spektrale Form des Prepeaks – also der Region knapp oberhalb der Fermikante – bestimmt durch die Position der zugrunde liegenden atomaren Energieniveaus. Diese würden im Idealfall des isolierten Atoms und sehr großer Lebensdauer der einzelnen Niveaus als diskrete Linien in der Zustandsdichte auftreten. In der Zustandsdichte erscheinen sie jedoch als Peaks, verbreitert durch:

- Endliche Lebensdauer: Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation ist ein Zustand energetisch nur dann scharf bestimmt, wenn seine Lebensdauer unendlich groß ist. Die experimentell bestimmte Lebensdauererweiterung des $\text{O}1s$ -Rumpflochs von ca. 200 meV entspricht jedoch nur einer extrem kurzen Lebensdauer von etwa 10^{-15} s .
- Bandstruktureffekte: Eine periodische Anordnung von Atomen (bereits *einer* Sorte) führt zu Wechselwirkungen der atomaren Niveaus miteinander, und damit zur Ausbildung von Bändern mit einer Bandbreite W . Bei den TMO sind Werte von $W \geq 0.5$ typisch für die Bandbreite [82].

- Phononische Verbreiterungen: Die interatomaren Distanzen ΔR ändern sich, wenn durch XAS antibindende Zustände besetzt werden. Daraus ergibt sich – nach dem Franck-Condon-Prinzip – eine vibrationelle Verbreiterung der Übergänge, auch bei $T = 0$. Bei höheren Temperaturen sind im Grundzustand mehr vibronische Moden angeregt, daher sollte diese Verbreiterung mit der Temperatur ansteigen. Sie beträgt typischerweise einige zehntel eV [83].

Zu diesen „naturegegebenen“ Verbreiterungen, die sich größtenteils als eine Faltung der atomaren Niveaus mit lorentzartigen Funktionen beschreiben lassen, kommt noch eine gaussförmige Verbreiterung durch die experimentell limitierte Energieauflösung der auf die Probe treffenden Photonen. Diese ist bei den gewählten Energieauflösungen (O-K-Kante 0.15 eV, Mn- $L_{2,3}$ -Kanten 0.18 eV) deutlich geringer als die intrinsischen Verbreiterungen und damit in den Spektren nicht sichtbar.

Die Mn3d-O2p-Region erfährt über den kompletten Dotierbereich parallel zu dem bereits erwähnten linearen Anwachsen des SW zwei wesentliche Änderungen in der spektralen Form: Den Übergang vom Tripel-² zum Einzelpeak im Bereich $0 \leq x \leq 0.3$ und die Ausbildung einer Schulter für x nahe 1. Im folgenden werden diese Änderungen aufbauend auf den aus den Mn- $L_{2,3}$ -Kanten abgeleiteten Termschemata interpretiert.

5.3 Konsistenz zwischen der O-K- und den Mn- $L_{2,3}$ -Kanten

Trotz all der oben aufgeführten Verbreiterungen der O2p-Zustände sollten aufgrund der Hybridisierung die energetischen Positionen der atomaren Mn3d-Zustände (vergl. Abbildung 5.4) ebenfalls in der O2p-artigen Zustandsdichte erkennbar sein.

5.3.1 Experimenteller Nachweis dieser Konsistenz

Positionen der Endkonfigurationen in den entsprechenden O-K-Spektren Anhand Abbildung 5.8 wird untersucht, inwieweit die aus den Mn- $L_{2,3}$ -Spektren in Kapitel 5.1.3 bestimmten Energieniveaus im O-K-Nahkantenbereich widergespiegelt werden. Die durchgezogenen Linien unterhalb der Spektren zeigen Energien an, bei denen man aufgrund der spektralen Form des jeweiligen O-K-Spektrums einen Zustand vermuten würde.

²In der Literatur häufig als Doppelpeak bezeichnet

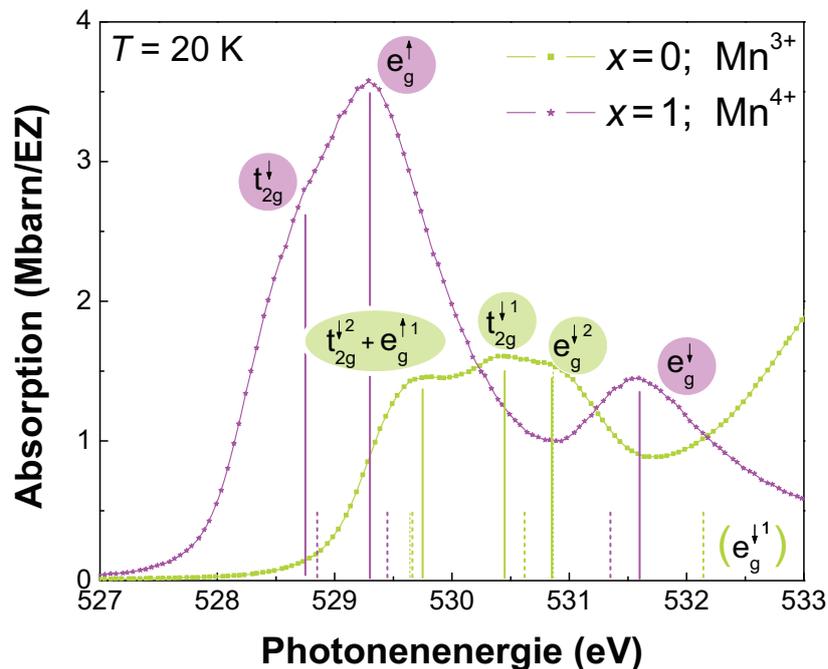


Abbildung 5.8: Vergleich der aus der spektralen Form der O-K-Kante erwarteten (durchgezogenen) mit den aus Anpassung der Multipllett-Spektren an die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten ermittelten energetischen Positionen (gepunktet) der Zustände. Die gute Übereinstimmung zeigt die vorher postulierte Konsistenz der in beiden Spektren enthaltenen Informationen.

Durch die Termschemata sind lediglich die Differenzen zwischen den einzelnen Energielevels für bekannt. Damit ergibt sich je ein „festes Paket“ aus Energielevels für die Mn^{3+} - und die Mn^{4+} -Konfiguration. Damit diese mit den Bindungsenergien der Peaks in den korrespondieren O-K-Spektren ($x = 0$ und $x = 1$) übereinstimmen, dürfen beide Pakete jeweils um einen absoluten Energiewert verschoben werden.

Durch einen Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde nun für beide Konfigurationen die Verschiebung ermittelt, die zur besten Übereinstimmung zwischen den aus den O-K-Spektren und den aus den Multipllett-Rechnungen für die Mn- $L_{2,3}$ -Spektren erwarteten energetischen Positionen der Zustände führen. Hieraus resultieren die gestrichelten Linien in Abbildung 5.8. Die mittlere Abweichung der einzelnen berechneten Zustände ist kleiner als 200 meV. Damit ist die Übereinstimmung besser als erwartet (siehe weiter unten).

Die Zuordnung der – aus den Mn- $L_{2,3}$ -Spektren abgeleiteten – Termschemata zu den O-K-Spektren hat also eine weitere Information gebracht: Die relative Position der Schwerpunkte beider Pakete zueinander ist nun bekannt. Der Unterschied zwischen den Verschiebungen des Mn $^{3+}$ - und des Mn $^{4+}$ -Pakets beträgt lediglich 670 meV. Die Mn $^{4+}$ -Zustände sind um diesen Energiebetrag energetisch niedriger gelegen. Der Wert entspricht erstaunlich gut der Differenz in den Bindungsenergien der L_2 -Peaks der Proben mit $x = 0$ und $x = 1$ (vergl. Abbildung 5.1). Diese Übereinstimmung unterstreicht ein weiteres Mal die Tragweite der Selbstkonsistenz zwischen den O-K- und den Mn- $L_{2,3}$ -Spektren. Die Termschemata aus Abbildung 5.4 und die in Abbildung 5.10 gezeigten Tendenzen für gemischt-valente Proben wurden um diesen Wert korrigiert.

Abweichungen zwischen den durchgezogenen und den gepunkteten Linien aus Abbildung 5.8 waren zu erwarten. Man beachte die Länge der Argumentationskette, die zu diesem Vergleich führt. Zunächst einmal sind – durch die unterschiedliche Abschirmung der O1s- und der Mn-2p-Zustände – die Anregungsprozesse sehr verschieden. Auch fließt die experimentelle Unsicherheit in der Energiekorrektur der O-K-Spektren von $\Delta E < 100$ meV in die Kette ein. Ein weiterer Punkt ist die Anpassung der berechneten Multipletts an die Mn-Spektren. Zuletzt ist natürlich auch das Bestimmen der energetischen Positionen der den Peaks im O-K-Spektrum zugrunde liegenden Zustände nach Augenmaß mit einem Fehler behaftet. Dennoch rechtfertigt alleine die exzellente Übereinstimmung zwischen erwarteten und vorgefundenen Peakpositionen dieses stark vereinfachte Verfahren.

Lediglich der erwartete Peak für den $e_g^{\downarrow 1}$ -Zustand scheint nicht sichtbar zu sein. Dies kann jedoch damit erklärt werden, dass zum einen für diesen Peak nur wenig spektrales Gewicht erwartet wird, da ihm nur *ein* nicht entarteter Zustand zugrunde liegt. Außerdem liegt dieser Peak bereits in der für $E > 533$ eV steil ansteigenden Flanke der Pr-O-Zustände, deren vergleichsweise großes spektrales Gewicht den $e_g^{\downarrow 1}$ -Peak quasi „zudeckt“.

Tendenzen des e_g^{\downarrow} -Zustands Oben wurde eine beeindruckende Übereinstimmung der Mn-abgeleiteten Termschemata mit den entsprechenden O-K-Spektren der Endkonfigurationen gezeigt. Für mittlere Lochdotierungen lassen sich (aufgrund der zu großen Zahl an freien Parametern) zwar keine konkreten Parametersätze durch Multiplettrechnungen ermitteln, jedoch können für diesen Bereich Tendenzen abgeschätzt werden, die bereits – wie im folgenden gezeigt wird – ein qualitativ richtiges Bild vermitteln.

Die beiden energetisch höchstgelegenen, JT-aufgespaltenen e_g^{\downarrow} -Zustände der Mn $^{3+}$ -Konfiguration wandern aufgrund der abnehmenden JT-Verzerrung mit steigendem x auf ihren Schwerpunkt zu. Dadurch steigt dessen spektrales Gewicht deutlich an und führt letztendlich bei $x = 1$ (JT-inaktive Mn $^{4+}$ -Konfiguration) zu dem Peak im O-K-

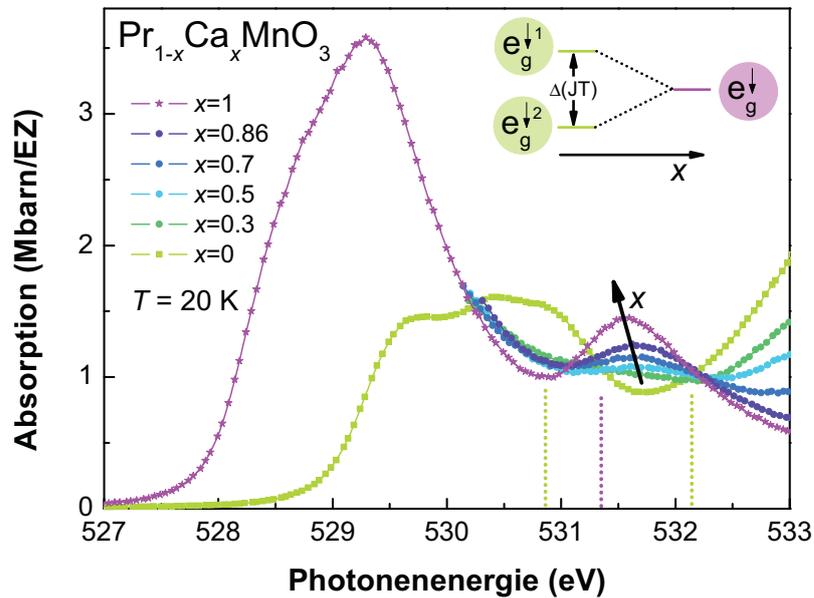


Abbildung 5.9: Entwicklung des mit dem e_g^{\downarrow} -Dublett identifizierten Peaks der O-K-Kante mit Lochdotierung x . Der Peak wächst an und schiebt zu niedrigeren Energien.

Spektrum bei ungefähr 531.8 eV, hervorgerufen durch einen entarteten e_g^{\downarrow} -Zustand (s. Abbildung 5.9).

Zusätzlich wandert der Schwerpunkt der e_g^{\downarrow} -Zustände in den O-K-Spektren mit steigendem x zu niedrigeren Energien, ein Verhalten, das durch das simplifizierte Modell von Abbildung 5.10 richtig vorhergesagt wird. Die Bewegung des Schwerpunkts wird dabei durch die niedrigeren Energien der Mn^{4+} -reichen Proben dominiert. Zusätzlich bewegt die abnehmende Austauschenergie J_{ex} das e_g -Niveau zu niedrigeren Energien, diese Bewegung wird aber durch das zunehmende $\Delta(\text{CF})$ überkompensiert: Ohne Berücksichtigung der energetischen Absenkung der Mn^{4+} -Niveaus würde man aufgrund der Entwicklung von J_{ex} und $\Delta(\text{CF})$ eine Verschiebung des e_g -Niveaus um 240 meV zu *höheren* Energien erwarten.

Dem Anwachsen an SW aufgrund der „Verschmelzung“ der beiden e_g^{\downarrow} -Zustände sollte eine Abnahme in eben dieser Region aufgrund der Lochdotierung entgegenwirken. Für das stark korrelierte $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -System mit $U_{dd} > W$ (vergl. Kapitel 2.2.5) würde man unter Vernachlässigung der Hybridisierung zwischen $\text{Mn}3d$ - und $\text{O}2p$ -Zuständen ein ausführlich in [84] beschriebenes Dotierungsverhalten erwarten: Durch Lochdotie-

ung werden Elektronen aus dem e_g^\uparrow -Niveau (LHB) entfernt. Zeitgleich würde – durch Wegfall der Korrelationsenergie U_{dd} – das spektrale Gewicht der mit diesen Elektronen korrelierten unbesetzten e_g^\downarrow -Zustände aus dem UHB zur Fermikante transferiert. Aufgrund der starken Lokalisierung der dotierten Löcher am Sauerstoff ($\Delta(\text{CT}) < -3$ eV) werden nur wenig Elektronen vom Mangan entfernt. Entsprechend ist der Verlust an SW durch die Korrelation (die nur zwischen Mn3d-Zuständen aktiv ist) so gering, dass er in unseren Messungen nicht sichtbar ist.

5.3.2 Vorhersagen für die Zustände gemischt-valenter Proben

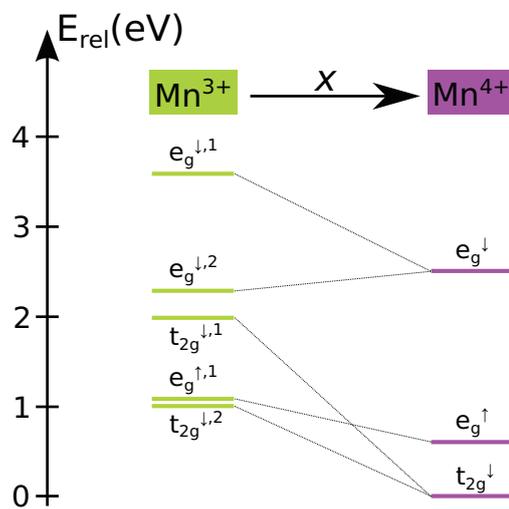


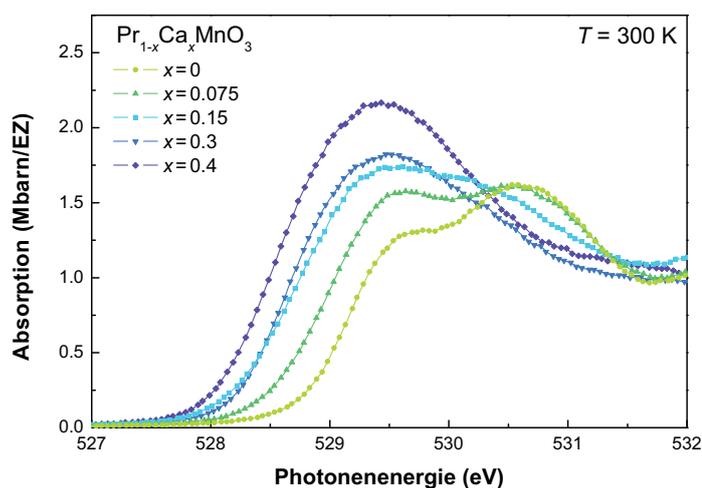
Abbildung 5.10: Entwicklung der Zustände für mittlere Lochdotierungen x . Zugrunde liegt die Annahme einer linearen Entwicklung der Größen $\Delta(\text{CF})$, J_{ex} und $\Delta(\text{CT})$ über den Dotierbereich.

In Abbildung 5.10 sieht man die maßstabsgetreue Entwicklung der unbesetzten Zustände mit steigendem x unter der Annahme, dass sich alle Energien über die Dotierserie linear entwickeln. Dies ist speziell im Falle der JT-Verzerrung $\Delta(\text{JT})$ nur als erste Näherung zu verstehen. Die Diffraktionsdaten aus Kapitel 4.2.2 zeigen, dass $\Delta(\text{JT})$ bei Raumtemperatur bereits bei $x = 0.3$ deutlich an Stärke verloren hat. Auch die Änderungen von $\Delta(\text{CF})$ und $\Delta(\text{CT})$ sind nicht notwendigerweise linear. Eine Rechtfertigung *a posteriori* erfährt die lineare Näherung vor allem durch die exzellente Übereinstimmung mit dem Verhalten der O-K-Kante, wie sie bereits am Beispiel des e_g^\downarrow -Zustandes gezeigt wurde und später noch an weiteren Beispielen gezeigt wird.

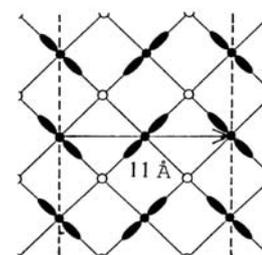
5.4 Interpretation der $\text{O}2p$ -DOS unter Ausnutzung der Konsistenz

5.4.1 Kleine x : Übergang vom Tripel- zum Einzelpeak

Im Dotierbereich $0 \leq x \leq 0.3$ wird am Onset der O- K -Kante ein Übergang von einer Tripelpeak-Struktur zu einem Einzelpeak beobachtet (vergl. Abb. 5.5). Um diesen Übergang genauer zu untersuchen, wurden für diesen Dotierbereich zusätzliche Proben hergestellt. Bereits bei den zuvor untersuchten Proben wurde festgestellt, dass bei Proben mit $x < 0.7$ die Spektren bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen identisch sind, abgesehen von der minimalen thermischen Verbreiterung der Peaks bei hohen Temperaturen. Daher wurden die Spektren des – nun feiner gerasterten – Dotierbereichs $0 < x < 0.3$ lediglich bei Raumtemperatur gemessen.



(a) O- K -Spektren für $x \leq 0.4$



(b) CE-Phase

Abbildung 5.11: Genauere Betrachtung des Übergangs von einem Tripel- zu einem Einzelpeak im Vorkantenbereich. Für $0 \leq x \leq 0.3$ entwickelt sich der Tripelpeak kontinuierlich zu einem Einzelpeak mit Schwerpunkt bei niedrigeren Energien. Bei $x = 0.3$ ist diese Entwicklung abgeschlossen, die spektrale Form des Einzelpeaks ändert sich im anschließenden Dotierbereich $0.3 \leq x < 0.7$ nicht mehr. Genau in diesem Bereich wird durch Neutronenstreuexperimente [62] eine ladungsgeordnete Phase beobachtet, wie sie in b) für $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ skizziert wird [59]. Nicht gefüllte Kreise stellen Mn^{4+} -Ionen dar, die ausgefüllten Keulen zeigen die Orbitalordnung der e_g -Elektronen des Mn^{3+} an.

In Abbildung 5.11 sieht man die Entwicklung der unbesetzten O2p-Zustandsdichte für kleine x . Während der rechte Peak bei ungefähr 530.5 eV (für $x = 0$ identifiziert als $(t_{2g}^{\downarrow,1} + e_g^{\downarrow,2})$) stetig an spektralem Gewicht verliert, wächst der Peak bei 529.7 eV (für $x = 0$ identifiziert als $(t_{2g}^{\downarrow,2} + e_g^{\uparrow,1})$) heraus. Außerdem schiebt das gesamte Ensemble zu niedrigeren Energien. Für $x > 0.3$ wandert der Schwerpunkt des linken Peaks nicht mehr weiter zu niedrigeren Energien, auch der Übergang zum Einzelpeak ist abgeschlossen.

Ein Vergleich mit den erwarteten Trends aus Abbildung 5.10 liefert Ansätze, um dieses Verhalten zu beschreiben. Die Abnahme an SW im rechten Peak wird darauf zurückgeführt, dass die zugrunde liegenden Zustände zu anderen Energien schieben. So wandert der $e_g^{\downarrow,2}$ -Zustand aufgrund der abnehmenden JTD zu höheren Energien, während der $t_{2g}^{\downarrow,1}$ -Zustand in diesem Bild relativ „schnell“ zu niedrigeren Energien schiebt. Hierdurch trägt er zur Erhöhung des linken Peaks bei, während die beiden Zustände, die bei $x = 0$ diesem Peak zugrunde liegen, kaum ($e_g^{\uparrow,1}$) oder zumindest nur „langsam“ ($t_{2g}^{\downarrow,2}$) zu niedrigeren Energien wandern.

Aus der Entwicklung der Spektren in Abbildung 5.11(a) geht ausserdem hervor, dass nicht etwa SW zwischen korrelierten Zuständen verschoben wird, sondern Zustände ihre energetische Position ändern. Dies wird besonders deutlich beim Übergang zwischen $x = 0$ und $x = 0.075$; während der rechte Peak kein SW verliert, wächst der linke bereits an. Wären die zugrunde liegenden Zustände korreliert, müsste eine zeitgleiche Änderung im SW von *beiden* Zuständen erfolgen.

Nach [62] zeichnet sich das $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -System durch eine extrem breite CO-Phase ($0.3 \leq x \leq 0.75$), innerhalb derer weitestgehend eine CE-Struktur [85] wie in Abbildung 5.11 b) skizziert vorgefunden wird. Dieser Bereich ist in verblüffend guter Übereinstimmung mit dem Bereich, in dem die O-K-Spektren des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Systems einen Einzelpeak aufweisen. Diese Koinzidenz gewinnt an Signifikanz durch die Ergebnisse aus Kapitel : Bei dem verwandten System $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ macht sich der Übergang von einem *ladungsgeordneten* Isolator zu einem ferromagnetischen Metall als Aufspaltung eben dieses Einzelpeaks bemerkbar.

5.4.2 Große x : Schulter in der ansteigenden Flanke des Prepeaks

Für hohe Lochdotierungen hat der $e_g^{\uparrow,1}$ -Zustand durch den (nahe der Mn^{4+} -Konfiguration größtenteils entvölkerten) $e_g^{\uparrow,2}$ -Zustand an spektralem Gewicht gewonnen. Zusätzliches spektrales Gewicht kommt in die Region $E < 529.5$ eV von den beiden t_{2g}^{\downarrow} -artigen Zuständen, die sich vergleichsweise „schnell“ (vergl. Abbildung 5.10) mit ansteigender Lochdotierung x zu niedrigeren Energien bewegen. Für $x \geq 0.7$ erscheint der entartete t_{2g}^{\downarrow} -Zustand, wie in Abbildung 5.12 zu sehen, als zusätzliche

Schulter in der ansteigenden Flanke des Prepeaks.

Bemerkenswert ist, dass nahe $x = 1$ auch der $t_{2g}^{\downarrow,1}$ - bereits am $e_g^{\uparrow,1}$ -Zustand vorbeigezogen ist (vergl. Abbildung 5.10). Dies wäre ohne Kenntnis der aus den Mn- $L_{2,3}$ -Kanten gewonnenen Termschemata nicht aufgefallen; obwohl die Information selbstverständlich in der O- K -Kante enthalten ist, lässt sie sich – vor allem aufgrund der großen bandstrukturbedingten Verbreiterung – nicht aus ihr ablesen. Dies unterstreicht nochmals, um wieviel detaillierter die O $2p$ -Mn $3d$ -DOS beschrieben werden kann, wenn die komplementären Informationen aus den O- K - und den Mn- $L_{2,3}$ -Kanten vorliegen.

5.4.3 Temperaturabhängiges Herauswachsen der Schulter

Nur für $x \geq 0.7$ unterscheiden sich die Hochtemperaturspektren von den Tieftemperaturspektren. Es wird ein Verschieben von spektralem Gewicht aus dem Hauptpeak in die Schulter, also zu niedrigeren Energien beobachtet. Zeitgleich wird spektrales Gewicht des e_g^{\downarrow} -Zustand ebenfalls zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Effekte werden ausgeprägter mit zunehmendem x .

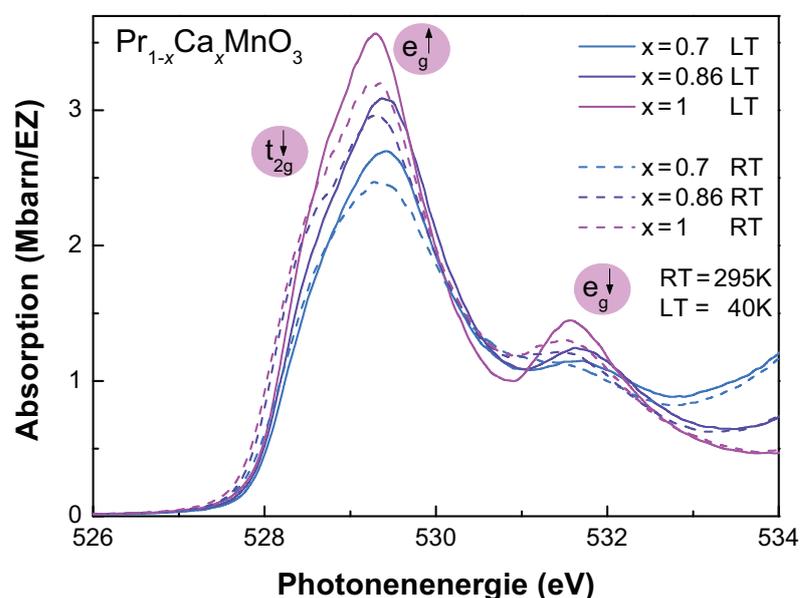


Abbildung 5.12: Für große x ist der t_{2g}^{\downarrow} -Zustand soweit in der Energie abgesenkt, dass er als zusätzliche Schulter im O- K -Spektrum sichtbar wird. Zudem ist für $x \geq 0.7$ eine Temperaturabhängigkeit der spektralen Form zu beobachten.

Wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist, schieben bei Raumtemperatur sowohl der e_g^\downarrow - als auch der t_{2g}^\downarrow -Zustand zu niedrigeren Energien, während der e_g^\uparrow -Zustand seine Position nicht ändert. Eine einfache Rechnung zeigt, dass dieser Verschiebung im Rahmen des in der vorliegenden Arbeit erarbeiteten Modell beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} E(e_g^\downarrow) &= E_0 + 0.5J_{ex} + 0.6\Delta(\text{CF}) \\ E(e_g^\uparrow) &= E_0 - 0.5J_{ex} + 0.6\Delta(\text{CF}) \\ E(t_{2g}^\downarrow) &= E_0 + 0.5J_{ex} - 0.4\Delta(\text{CF}) \end{aligned}$$

E_0 bezeichnet hier die Energieposition der unaufgespaltenen Mn3d-Zustände. Damit $E(e_g^\uparrow)$ konstant bleibt, muss für die temperaturabhängigen Änderungen der Parameter $0.5 \cdot \delta J_{ex} = 0.6 \cdot \delta \Delta(\text{CF})$ gelten. Damit ist die oben beobachtete Temperaturabhängigkeit der O-K-Kanten plausibel, wenn sich die Größen J_{ex} und $\Delta(\text{CF})$ *gleichsinnig* und *in ähnlichem Maße* mit der Temperatur ändern.

Die oben angeführte Rechnung soll nur veranschaulichen, dass die Entwicklung der Zustände von dem in der vorliegenden Arbeit erarbeiteten Modell *qualitativ* beschrieben werden kann. Gegen den Versuch einer quantitativen Analyse spricht, dass die temperaturabhängig beobachteten Shifts äußerst gering sind. Zudem kann sich auch E_0 mit der Temperatur ändern (z.B. aufgrund geänderter Abschirmung oder Relaxation), da in XAS keine fixierten Einzelenergien, sondern Übergangsenergien betrachtet werden.

6 Das CMR-Manganat



Im vorangehenden Kapitel wurde der Einfluss der Lochdotierung auf die elektronische Struktur von AMnO_3 untersucht. Mit der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Dotierserie wird nun der Einfluss von chemischem Druck bei konstanter Lochdotierung x untersucht. Die Lochdotierung von $x = 0.3$ wurde gewählt, da das System bei dieser Lochdotierung für $y \geq 0.1$ einen CMR-Effekt aufweist [86]. Durch isovalente Substitution der Pr^{3+} -Ionen ($\langle r_A \rangle = 1.18 \text{ \AA}$) mit den größeren La^{3+} -Ionen ($\langle r_A \rangle = 1.216 \text{ \AA}$) wird der chemische Druck y über den kompletten Dotierbereich $0 < y < 1$ erhöht.

Das durch Neutronendiffraktion ermittelte Phasendiagramm [87] von $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ist in Übereinstimmung mit dem generischen Phasendiagramm nach Hwang aus Abbildung 4.2. Auch hier zeichnen sich drei wichtige Phasen ab: Bei hohen Temperaturen eine PM-I-Phase, bei tiefen Temperaturen eine CAF-I- ($0 \leq y \leq 0.1$) und eine FM-M-Phase ($0.1 < y \leq 1$). Im Übergangsbereich der beiden Tieftemperaturphasen ($0.2 \leq y \leq 0.4$) liegen *beide* magnetischen Phasen in Clustern der Größenordnung 10^3 \AA [87] vor (Phasenkoexistenz). Metallisch wird die Tieftemperaturphase für $y \geq 0.3$ (vergl. Transportmessungen aus 4.2 und [88]).

Ein IM-Übergang kann in diesem Phasendiagramm entweder durch Erhöhen des chemischen Drucks, oder durch Abkühlen einer Probe mit $y \geq 0.3$ auf eine Temperatur unterhalb der Übergangstemperatur $T < T_C$ erfolgen.

6.1 Einfluss des chemischen Drucks: Der IM-Übergang als Funktion von y

6.1.1 Entwicklung der O-K-Kanten mit y

Anhand der O-K-Kanten soll nun, ausgehend von der $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Sinterprobe aus der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie, der Einfluss von chemischem Druck auf die elektronische Struktur untersucht werden. Für diese Probenserie wurden Absorptionsspektren bei

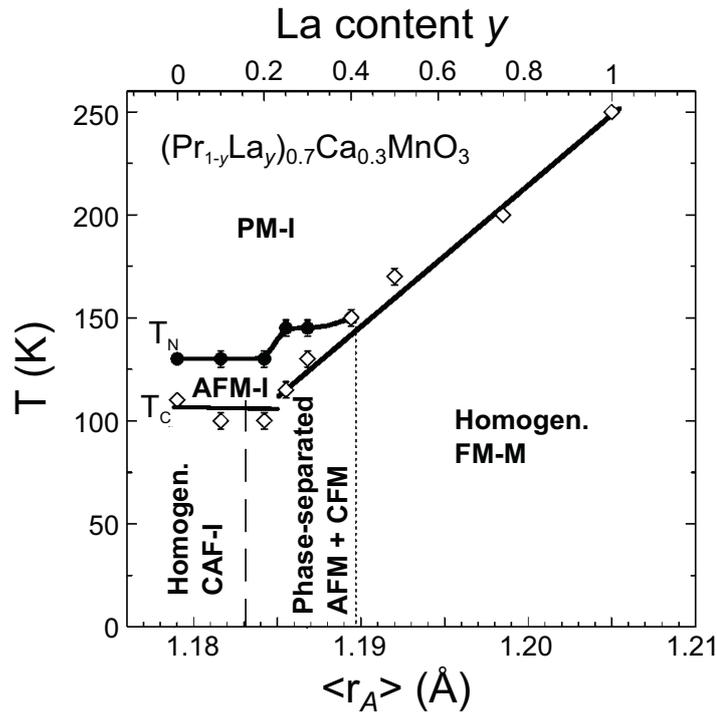


Abbildung 6.1: Phasendiagramm der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Serie nach [87]. In der Hochtemperaturphase weisen die Proben für alle y eine paramagnetisch isolierende (PM-I)-Phase auf. Für tiefe Temperaturen geht das System mit steigendem La-Gehalt y von einem verkantet antiferromagnetisch geordneten, isolierenden (CAF-I) in einen ferromagnetisch geordneten, metallischen (FM-M) Zustand über. Im Bereich $0.2 \leq y \leq 0.4$ sind die magnetischen Tieftemperaturphasen makroskopisch in AFM und FM Bereiche getrennt. Die Übergangstemperatur wächst stetig mit dem chemischen Druck y an.

Raumtemperatur und bei 40 K aufgenommen. Lediglich für $T < T_C$ kommt es gemäß des Phasendiagramms aus Abbildung 6.1 bei $y = 0.1$ zu einem IM-Übergang. Bei Raumtemperatur sind die Proben des kompletten Dotierbereichs in der PM-I-Phase.

In der PM-I-Phase ($T = 295$ K) sind alle O- K -Spektren identisch (vergleiche Abbildung 6.2 a)). Die geringfügig unterschiedlichen Peakhöhen in den beiden orange eingefärbten Regionen sind auf die leicht unterschiedlichen Filmdicken der Proben zurückzuführen. Bereits geringe Unterschiede in der Schichtdicke beeinflussen maßgeblich das Signalverhältnis Film/Substrat und führen dadurch insbesondere in spektralen Regionen, in denen der Substratanteil extrem niedrig oder hoch ist, zu Abweichungen in der spektralen Form.

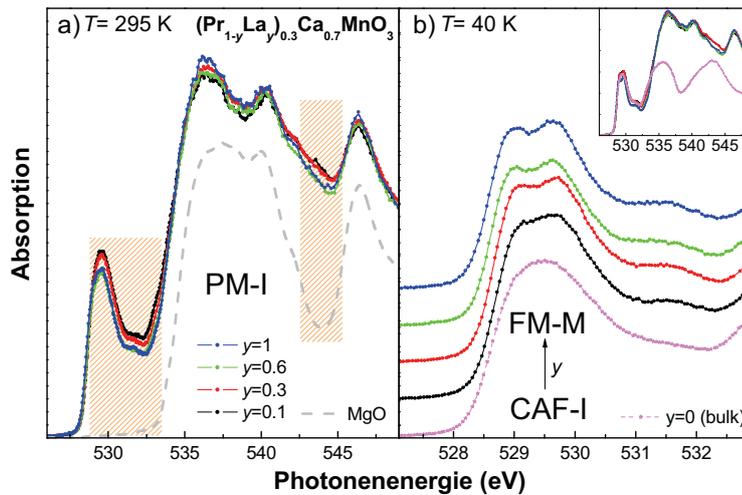


Abbildung 6.2: O-K-Spektren der PLCMO-Serie mit verschiedenem chemischen Druck y . a) PM-I: Keine Änderung der spektralen Form mit y . Geringe Abweichungen (orange schraffierte Bereiche) sind experimentell durch unterschiedliche Filmsignal/Substratsignal-Verhältnisse bedingt. b) CAF-I und FM-M: IM-Übergang als Funktion von y . Die Probe mit $y = 0$ (CAF-I) zeigt auch bei tiefen Temperaturen die – bereits innerhalb der PMI-Phase beobachtete – Einzelpeakstruktur. Erste Anzeichen einer Aufspaltung des Peaks weist die Probe mit $y = 0.1$ auf. Für $y \geq 0.1$ spaltet der Einzelpeak in zwei Peaks auf.

Abkühlen der Proben auf Temperaturen $T < T_C$ (Abbildung 6.2 b)) ändert die spektrale Form der Volumen-Probe aus der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Dotierserie mit $y = 0$ nicht. Sie weist im Prepeak-Bereich für alle Temperaturen (und damit sowohl im PM-I- als auch im CAF-I-Zustand) einen einzelnen Peak auf. Für diesen konnte in Kapitel 5.1.4 gezeigt werden, dass er sich aus einem $t_{2g}^{\downarrow,2}$ - und einem $e_g^{\uparrow,1}$ -Zustand zusammensetzt, die aufgrund ihrer Verbreiterung in der $\text{O}2p$ -DOS nicht einzeln auflösbar sind. Dieser Peak ist ebenso wie die CO-Phase (vergl. Kapitel 5.4) charakteristisch für den Dotierbereich $0.3 \leq x \leq 0.7$ der PCMO-Serie.

In den PCMO-Proben ist $\langle r_A \rangle$ zu klein (vergl. Phasendiagramm aus Abbildung 4.2), als dass sich eine metallische Phase bei Absenken der Temperatur ausbilden könnte. Nach leichter Erhöhung des chemischen Drucks ($y = 0.1$) nähert man sich bereits der FM-M-Phase, eine leichte Aufspaltung im spektralen Bereich des Prepeaks wird sichtbar. Weiteres Erhöhen des chemischen Drucks über die isovalente Substitution der Pr^{3+} - durch die größeren La^{3+} -Ionen (ansteigendes y) führt parallel zum IM-Übergang zu einer ausgeprägteren Aufspaltung. Gleichzeitig wird die FM-M-Phase mit höheren y energetisch immer günstiger, was sich in einer anwachsenden Übergangstemperatur T_C äußert.

In der Region oberhalb des Prepeaks wäre – analog zur $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie – eine Verschiebung spektralen Gewichts vom $\text{Pr}4f\text{-O}2p$ - zum $\text{La}5d\text{-O}2p$ -Hybridband zu erwarten. Die (in FY) gemessenen Spektren der Dünnfilmproben beinhalten jedoch sowohl Beiträge des Filmspektrums als auch (unerwünschte) Beiträge des MgO -Substratspektrums. Dementsprechend spiegelt das gemessene Spektrum lediglich im Energiebereich unterhalb des Onsets des Substratspektrums ($E < 533$ eV) ausschliesslich das Filmspektrum wider. Dies erklärt die starke Abweichung des Spektrums der Volumenprobe mit $y = 0$ im Energiebereich oberhalb des Prepeaks von der spektralen Form der Dünnfilmproben (siehe inset Abbildung 6.2).

6.1.2 Mn- $L_{2,3}$ -Kanten als Funktion von y

Zusätzlich wurden für alle Dotiergrade die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten bei Raumtemperatur aufgenommen. Wiederum ist auch das Spektrum der Volumenprobe mit $y = 0$ gezeigt, um die Serie zu vervollständigen. Der IM-Übergang bei tiefen Temperaturen lässt sich in TEY nicht messen, da die Proben in der CAF-I-Phase zu stark aufladen. Messungen an der Mn- $L_{2,3}$ -Kante im FY leiden aufgrund der stark ausgeprägten „white line“ unter starken Sättigungseffekten. Diese ließen sich auch mit der in Kapitel 3.4 erwähnten Methode nicht korrigieren.

Wie bei der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Dotierserie gezeigt, sind die Informationen der Mn- $L_{2,3}$ - und der O- K -Spektren aufgrund der Mn $3d\text{-O}2p$ -Hybridisierung konsistent. Da jedoch bereits die O- K -Spektren bei Raumtemperatur (PM-I-Phase) identisch sind, sollten eventuell doch vorhandene Effekte die Form der Mn- $L_{2,3}$ -Kanten eher *noch weniger* beeinflussen, da beim Mangan bereits vor der Anregung eines $2p$ -Elektrons ein „Untergrund“ von 6.7 Löchern in den $3d$ -Zuständen vorhanden ist.

Die Mn- $L_{2,3}$ -Spektren bieten aber auch Vorteile gegenüber den entsprechenden O- K -Spektren: aufgrund der geringen Informationstiefe im TEY ist das gemessene Spektrum nicht durch Beiträge des Substratspektrums „verrauscht“, und es muss keine Korrektur auf Sättigungseffekte erfolgen. Wie bereits für das $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -System gezeigt, ist man durch den Überlapp der $2p$ - mit den $3d$ -Lochzuständen bei der $2p\text{-}3d$ -Anregung sensitiver auf lokale Änderungen in der direkten Umgebung des Mn-Ions.

In Abbildung 6.3 sind die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten für verschiedene y dargestellt. Da alle Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, spiegeln alle Spektren die elektronische Struktur der PM-I-Phase wider. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Spektren nahezu über den gesamten Energiebereich identisch sind. Die Übereinstimmung der Spektren sollte lediglich als Anzeichen dafür gewertet werden, dass die TEY-Messungen verschiedener Dotiergrade (und sogar unterschiedlicher Probenserien) durchwegs gut reproduzierbar und damit vergleichbar sind.

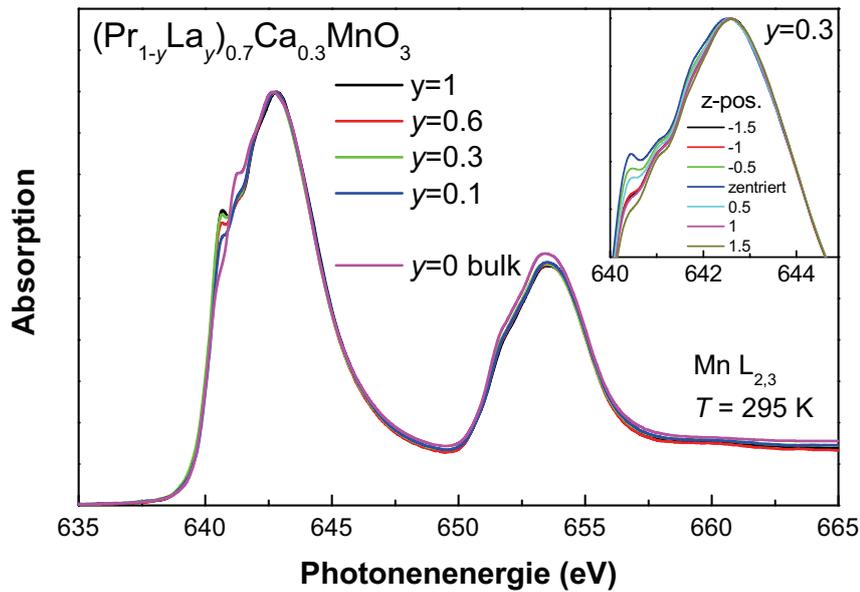


Abbildung 6.3: Mn- $L_{2,3}$ -Kanten für verschiedene y . Lediglich in der linken Schulter des L_3 -Peaks zeigt sich dotierabhängig eine leichte Änderung. Diese Region ist nach den Multiplett-Rechnungen aus Abbildung 5.2 sensitiv für die Stärke der Jahn-Teller-Verzerrung $\Delta(JT)$. Ein Vergleich der Spektren für die Probe mit $y = 0.3$ bei unterschiedlicher vertikaler Positionierung der Probe zum Strahl zeigt zusätzlich eine laterale Abhängigkeit der spektralen Form eben dieser Region in ähnlicher Größenordnung wie der beobachtete Trend.

Mit steigendem y ändert sich die spektrale Form lediglich in der ansteigenden Flanke des L_3 -Peaks. Hier wächst bei 640.5 eV ein Peak heraus, die Reihenfolge der Proben mit $y = 0.3$ und $y = 0.6$ passt allerdings nicht zu dem für die anderen Dotiergrade beobachteten Trend. Dennoch ist er vermutlich signifikant. Zum einen passt seine Tendenz zu der *temperaturabhängigen* Entwicklung der Schulter (vergl. Abbildung 6.8), und zum anderen wurde bereits auf die ansonsten exzellente Reproduzierbarkeit der Spektren hingewiesen.

Im Inset wurde untersucht, inwieweit die vertikale Positionierung des Strahls auf der (insgesamt ca. 4 mm hohen) Probe das Spektrum verändert. Hier zeigt sich, dass bei starker Variation dieser Position die spektrale Form der Spektren sich in eben der Region des beobachteten Effekts in ähnlicher Größenordnung wie die Variationsbreite des Effekts ändert. Da jedoch alle Proben bei den Experimenten sorgfältig zentriert wurden, beeinträchtigt dieser Effekt die relativen Änderungen zwischen den – bei gleichen Bedingungen gemessenen – Dotiergraden voraussichtlich nicht gravierend.

Die ungewöhnliche und scheinbar z-abhängige Variation der spektralen Form der Schulter könnte auch ein Effekt sein, der durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht induziert wird. Kiryukhin *et al.* [89] zeigten am Beispiel einer $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Probe, dass durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ein *bleibender* Phasenübergang vom AFM-I-Grundzustand in eine FM-M-Phase induziert werden kann. Eine ähnliche Form dieser photoinduzierten Änderung der Leitfähigkeit (*persistent photoconductivity*) könnte für die Variation der gezeigten Spektren der Probe mit $y = 0.3$ verantwortlich sein. So wurden die im Inset von Abbildung 6.3 Spektren in der Reihenfolge zentriert, ± 0.5 , ± 1 , ± 1.5 mm aufgenommen. Eine eingehende Untersuchung dieses Effekts wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

6.2 Der Isolator-Metall-Übergang als Funktion von T

Ein zweiter IM-Übergang ist parallel zur Temperaturachse von der PM-I- zu der FM-M-Phase möglich. Bereits in Abbildung 6.2 ist zu sehen, dass für die Proben mit $y \geq 0.1$ das Spektrum bei Raumtemperatur einen Einzelpeak aufweist, der bei 40 K zu einem Doppelpeak aufgespalten ist.

6.2.1 Aufspalten des Prepeaks für $T < T_{MI}$

In Abbildung 6.4 ist die temperaturabhängige Entwicklung der spektralen Form des Prepeaks für alle $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Dotiergrade zu sehen. Die Messpunkte der Spektren mit Einzelpeak sind durch leere Symbole, die der Spektren, die bereits den Doppelpeak zeigen, durch gefüllte Symbole dargestellt. Die Temperatur, ab der die Aufspaltung einsetzt, stimmt mit den aus den Transport- und Magnetisierungsmessungen von Abbildung 4.10 bestimmten Isolator-Metall-Übergangstemperaturen T_C überein.

Lediglich bei der Probe mit $y = 0.3$ weist das 115 K-Spektrum noch die Einzelpeakstruktur auf. Da bei anderen Messungen nahe der Übergangstemperatur (hier nicht gezeigt) bei dieser Temperatur die Aufspaltung bereits begonnen hat, kann diese geringe Abweichung vom allgemeinen Trend als Messungenauigkeit betrachtet werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bereits der Film mit nomineller Dotierung von $y = 0.1$ bei 30 K Anzeichen einer beginnenden Aufspaltung zeigt. Dies unterstreicht ein weiteres Mal den graduellen Charakter der Änderungen in der O-K-Kante.

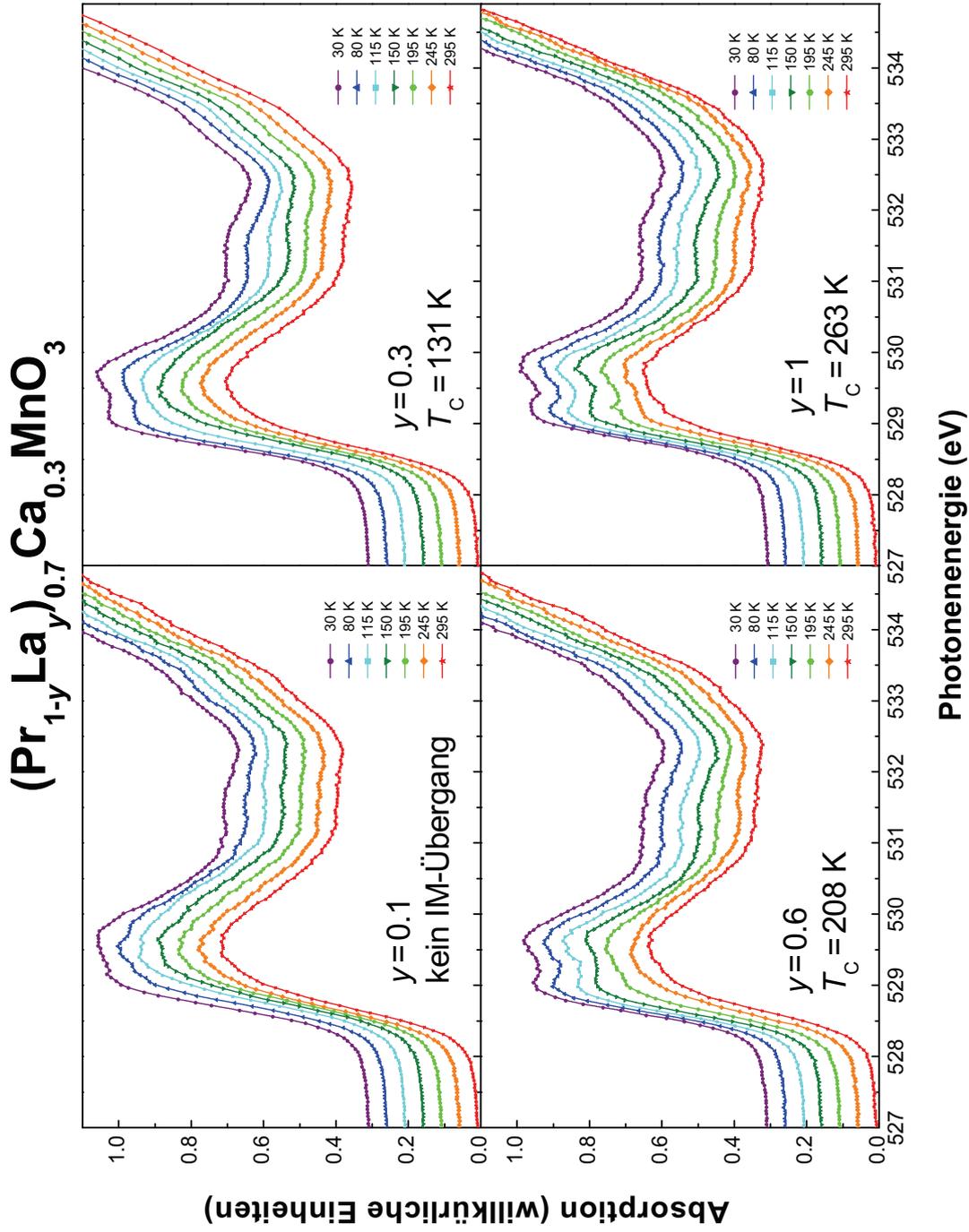


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige Entwicklung der Prepeak-Region für verschiedene y . Bereits bei der $y = 0.1$ -Probe zeigt sich bei der tiefsten Temperatur eine Tendenz zur Aufspaltung des Peaks. Diese wird für höhere y ausgeprägter und erfolgt (dem Trend der T_C folgend) bei zunehmend höheren Temperaturen.

6.2.2 Interpretation des Peaksplits durch Jahn-Teller-Verzerrungen

In Kapitel 2.3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass Jahn-Teller-Verzerrungen vermutlich wesentlich zum CMR-Effekt beitragen. Analysen der Kristallstruktur zeigen, dass diese Verzerrungen (die zu einer Lokalisierung der e_g -Elektronen führen) sowohl in der CAF-I- als auch der PM-I-Phase stark ausgeprägt sind, beim Übergang in die metallische Phase jedoch abrupt an Stärke verlieren.

Die Änderungen der elektronischen Struktur durch JT-Verzerrungen beeinflussen sowohl die spektrale Form der Mn- $L_{2,3}$ - als auch die der O- K -Kanten. Bereits bei der Analyse der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie wurde dies durch Multiplettrechnungen für die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten gezeigt (s. Abbildung 5.2). In dieser Serie konnte der Einfluss der JTD¹ allerdings nicht isoliert betrachtet werden, da sich mit der Lochdotierung x nicht nur $\Delta(\text{JT})$, sondern zeitgleich auch andere für die elektronische Struktur relevante Parameter wie z.B. $\Delta(\text{CT})$ und J_{ex} ändern. In der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Serie bietet sich jedoch eben diese Möglichkeit. Durch Variieren der Temperatur kann die Ausprägung der JTD bei nahezu konstantem J_{ex} und $\Delta(\text{CF})$ variiert werden.

Im folgenden wird gezeigt, dass diese temperaturabhängige Verzerrung wahrscheinlich die Ursache für die temperaturabhängige Aufspaltung des Prepeaks in den O- K -Spektren ist. Die in Abbildung 5.8 abgeleiteten Energiepositionen der Peaks in der Prepeak-Region geben eine qualitative Vorstellung davon, welche Vorgänge auf Termschema-Ebene zur Ausbildung der Doppelpeaks führen.

Das Termschema bei $T = 295 \text{ K}$ in Abbildung 6.5 b) ist ein Ausschnitt aus dem für die Mn^{3+} -Konfiguration ermittelten Termschema der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie. Durch die Zuordnung der relativen Positionen dieses Termschemas zu den O- K -Spektren der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie (s. Abbildung 5.8) konnten den berechneten Levels (gestrichelte Linien) Energiepositionen zugewiesen werden. Damit kann der Einzelpeak in Abbildung 6.5 a) mit der Summe der DOS der Zustände $t_{2g}^{\downarrow,2}$ und $e_g^{\uparrow,1}$ assoziiert werden.

Nach Abkühlung der Probe unter T_C entfernen sich nun die beiden Zustände, die zuvor zum Einzelpeak beigetragen hatten, so weit voneinander, dass eine Doppelpeakstruktur sichtbar wird. Dazu muss der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen größer sein als die intrinsische Verbreiterung der Peaks aufgrund der in Kapitel 5.2.3 diskutierten Effekte. Die einzige für die elektronische Struktur relevante Größe, die sich innerhalb der Manganate beim Passieren von T_C drastisch ändert, ist die Ausprägung der Jahn-Teller-Verzerrung um $T \approx T_C$.

¹Der Umstand, dass die betrachteten JTD im Falle des PCMO-Systems rein *statischer* Natur sind, im Gegensatz zum PLCMO-System, in dem sowohl statische als auch dynamische Anteile vorkommen, ist für XAS-Messungen nicht relevant. Da die Lebensdauern der bei XAS beteiligten Prozesse (Absorption, Anregung, Zerfall) längstenfalls im fs-Bereich liegen, können statische *und* dynamische JT-Verzerrungen detektiert werden.

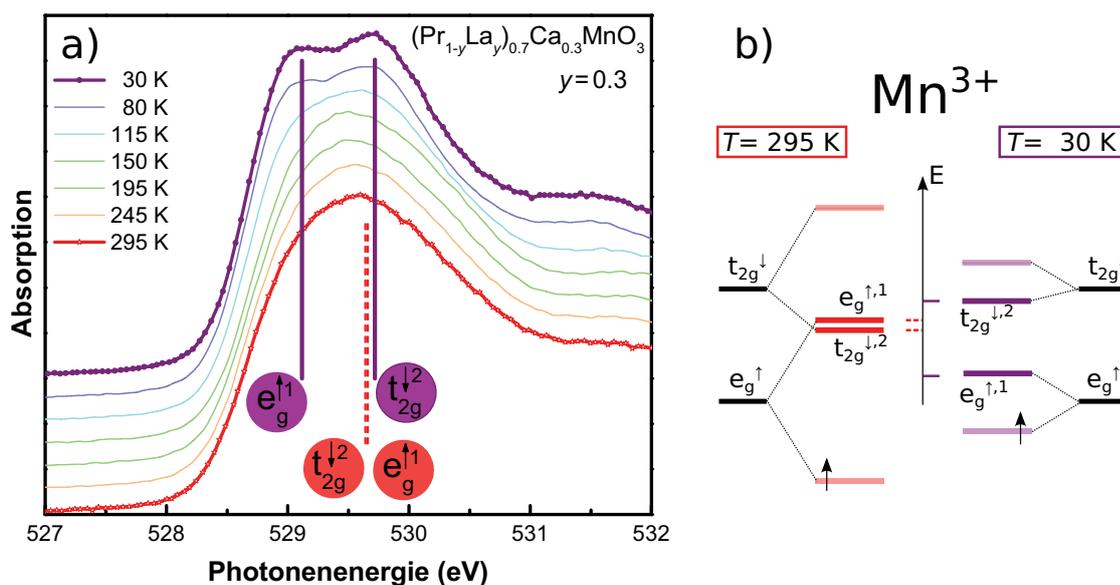


Abbildung 6.5: Interpretation der Aufspaltung des Prepeaks der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Proben mit $y \geq 0.1$ für $T < T_C$ am Beispiel von $y = 0.3$. b) Für $T < T_C$ nimmt $\Delta(\text{JT})$ rapide ab. Dadurch vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen dem $e_g^{\uparrow,1}$ - und dem $t_{2g}^{\downarrow,2}$ -Zustand. a) Sobald diese Energiedifferenz größer ist als die Verbreiterung der Peaks, wird sie als Aufspaltung des Prepeaks auch in den O-K-Spektren sichtbar.

Eine Reduktion der JTD führt im Termschema aus Abbildung 6.5 b) dazu, dass die Aufspaltung der t_{2g}^{\downarrow} und e_g^{\uparrow} -Zustände zurückgeht. Dies hat zwei interessante Konsequenzen: Zum einen vergrößert sich, wie in den O-K-Spektren auch sichtbar, der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen, die zuvor den Einzelpeak ausmachten. Damit ist eine Interpretation der Peak-Aufspaltung im Rahmen des aus den Ergebnissen des $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Systems ermittelten Termschemas möglich. Zum anderen verkleinert sich aber auch der Abstand zwischen dem höchsten besetzten Zustand, und dem niedrigsten unbesetzten Zustand². Dies wäre in guter Übereinstimmung mit den metallischen Transporteigenschaften der Proben für $T < T_C$.

²Auch „HOMO-LUMO-Gap“ genannt, also die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten MO (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten MO (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

Diese Assoziation der in dem O-K-Spektrum sichtbaren Peaks mit den Mn-abgeleiteten Spektren ist hierbei *qualitativer* Natur. Bereits in Kapitel 5.3 wurde auf die Grenzen der Übertragung der aus Mn-Spektren berechneten (relativen!) Positionen der Energieniveaus auf die in den O-K-Spektren sichtbaren Peaks (absolute Energien) eingegangen. Im Fall der hier gezeigten $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Probe mit $y = 0.3$ kommt erschwerend hinzu, dass die betrachtete Probe bereits 30% lochdotiert ist und zudem bereits chemischer Druck auf die Probe ausgeübt wird ($y = 0.3$).

Diese Näherungen erweisen sich aber *a posteriori* aufgrund der Konsistenz der Erwartungen mit dem Verhalten der gemessenen Daten als gerechtfertigt. Lediglich die exakte Konfiguration der Hochtemperaturphase ist in den betrachteten Proben nicht bekannt. So wäre es durchaus möglich, dass bei $x = 0.3$ und $y = 0.3$ der $t_{2g}^{\downarrow,2}$ - bereits energetisch oberhalb des $e_g^{\uparrow,1}$ -Zustands liegt. Für die angeführte Interpretation ist jedoch nur relevant, dass es sich bei der Doppelpeak-Struktur genau um diese beiden Zustände handelt.

6.2.3 Anwachsen des spektralen Gewichts

Mit sinkender Temperatur wächst das SW im Bereich des Prepeaks graduell für alle x an (s. Abbildung 6.6 b)). Die Zunahme an SW wird relativ zum SW bei Raumtemperatur angegeben. Es handelt sich *nicht* um eine Verschiebung von SW zwischen korrelierten Bändern, ansonsten müsste das SW an anderer Stelle im Spektrum abnehmen. Damit kann die Änderung im SW nur auf Änderungen im Charakter der Mn3d-O2p-Bindung zurückgeführt werden.

Ähnliche Tendenzen des SW wurden auch für Doppelschichtmanganate beobachtet [90]. Park *et al.* beschreiben das Anwachsen an unbesetzter Zustandsdichte nahe der Fermikante als natürliche Begleiterscheinung des IM-Übergangs. Eine verbesserte Leitfähigkeit *kann* durchaus mit einer erhöhten Zustandsdichte am Fermi-niveau einhergehen.

Eine Interpretation der beobachteten Änderungen in den Mn-O-Bindungen im Rahmen der Jahn-Teller-Verzerrungen liefern die Ergebnisse der PES-Messungen von Manella *et al.* an $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [91]. Diese zeigen eine Abnahme der Mn 3s-Multiplett-Aufspaltung für $T < T_C$, die durch eine abnehmende Lokalisierung der e_g -Elektronen am Mn-Platz erklärt wird. Dadurch nimmt die Mn-O-Bindung für $T < T_C$ einen mehr kovalenten, metallischen Charakter an. In der gleichen Veröffentlichung wurde auch eine Verschiebung des O1s-Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien für $T > T_C$ beobachtet, was ebenfalls auf eine Lokalisierung der e_g -Elektronen am Mn-Platz hinweist.

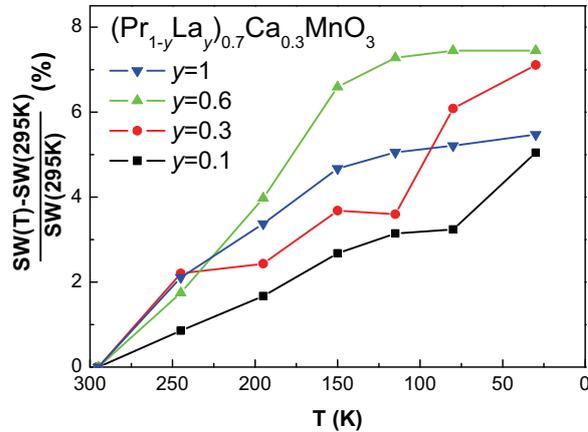


Abbildung 6.6: Abnehmende Lokalisierung der e_g -Elektronen beim Abkühlen unter T_C . Die Zunahme an SW im O-K-Prepeak der $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Proben mit abnehmender Temperatur kann durch eine stärkere Hybridisierung erklärt werden.

6.3 Die Hysterese der Probe mit $y = 0.3$

In den Transport- und Magnetisierungsmessungen an den Dünnschichten (vergl. Abbildung 4.10) wurde für die Probe mit $y = 0.3$ eine etwa 30 K breite Hysterese festgestellt. Sie ist ein Anzeichen dafür, dass sich der IM-Übergang für kleine y zu einem Phasenübergang erster Ordnung entwickelt. Im Rahmen des Modells der Phasenseparation wird dieses Verhalten so interpretiert, dass diese Probe am nächsten zur Perkolationschwelle (laut [88] bei $y = 0.25$) liegt, also dem Bereich, in dem zwei Phasen (CAF-I und FM-M) gleichzeitig in der Probe vorliegen. Durch die Nähe zur Perkolationschwelle hat diese Probe das niedrigste T_C und damit einhergehend den am stärksten ausgeprägten CMR-Effekt.

Daher soll im folgenden an dieser Probe der Bereich des temperaturinduzierten IM-Übergangs genauer betrachtet werden. Die Spektren der Temperaturserie wurden jeweils einmal während des Aufwärm- und ein zweites Mal während des Abkühl-Zyklus aufgenommen, um die erwartete Hysterese zu verifizieren. Es wurden sowohl Spektren der O-K-, als auch der Mn- $L_{2,3}$ -Kanten aufgenommen.

O-K-Kante Auch in TEY sehen wir an der O-K-Kante (Abbildung 6.7 rechts) das bereits in Abschnitt 6.2.1 im FY vorgefundene temperaturabhängige Verhalten. Für $T < T_C$ weist der Prepeak eine Doppelppeakstruktur auf, die für Temperaturen oberhalb

von T_C in einen Einzelpeak übergeht. Diese Übereinstimmung mit den FY-Spektren zeigt, dass trotz der geringen Informationstiefe die TEY-Spektren die gleichen Informationen beinhalten. Messungen im FY sind zwar in der Regel Messungen im TEY vorzuziehen, in diesem Fall war jedoch die wesentlich bessere Statistik des TEY-Modus das ausschlaggebende Argument. Dadurch war es möglich, innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens für beide Temperaturrichtungen mit einer – der Breite der Hysterese entsprechend angemessen klein gewählten – Schrittweite der Temperatur die Spektren aufzunehmen.

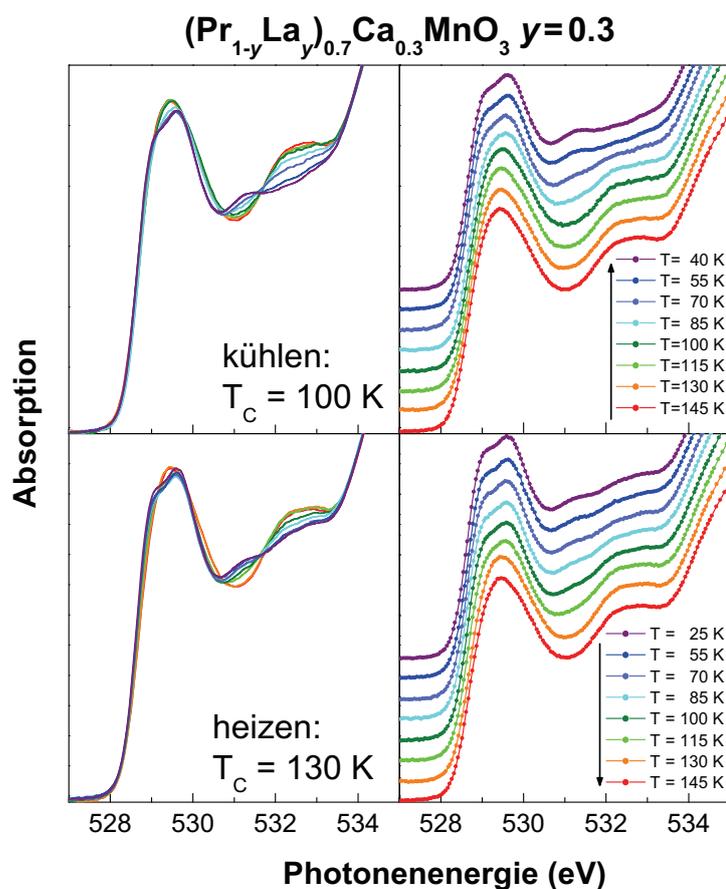


Abbildung 6.7: Hysterese der Probe mit $y = 0.3$ in der spektralen Form der O-K-Kante. In der linken Darstellung ist die graduelle Umverteilung an SW beim Erwärmen von 531.5 eV zu 533 eV zu sehen. In der Darstellung mit Offset (rechts) wird die Änderung in der spektralen Form des Prepeaks vom Doppel- zum Einzelpeak deutlich. Die in XAS beobachteten Übergangstemperaturen stimmen mit den Werten aus den Transport- und Magnetisierungsmessungen in Tabelle 4.2 überein.

In Abbildung 6.7 links sind die gleichen Spektren übereinander geplottet. In dieser Darstellung wird offensichtlich, dass zu höheren Temperaturen hin SW von 531.5 eV zu 533 eV umverteilt wird. Diese Umverteilung erinnert an die beobachtete Temperaturabhängigkeit der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Proben mit $x > 0.7$ (vergl. Abbildung 5.12). Zudem zeigt sich, dass die Aufspaltung des Prepeaks mit einem Gewinn an SW einhergeht. Die in den Transport- und Magnetisierungsmessungen der $y = 0.3$ Probe sichtbare Hysterese (und die damit verknüpften unterschiedlichen Werte für T_C) kann auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Mn- $L_{2,3}$ -Kante Wie in Kapitel 6.1.2 gezeigt, sind die Änderungen in der linken Schulter des L_3 -Peaks in Abhängigkeit des chemischen Drucks y nur schwach ausgeprägt und zudem noch überlagert von Variationen der spektralen Form in Abhängigkeit von der Positionierung der Probe zum Strahl.

Daher wurde bei der temperaturabhängigen Messung der Mn- $L_{2,3}$ -Spektren darauf geachtet, dass trotz der Längenausdehnung des Kryostaten mit steigender Temperatur die Höhe der Probe – und damit die Position des mit NEXAFS untersuchten kleinen Flecks auf der Probe – durch Nachkalibrieren nahezu konstant blieb. Die Variation der relativen Strahlposition innerhalb einer Temperaturserie wird auf $z = \pm 0.05$ mm geschätzt.

In Abbildung 6.8 sind unten die Mn- $L_{2,3}$ -Spektren für die beiden Randtemperaturen dargestellt. Es sind Änderungen in der spektralen Form der L_3 - und (deutlich schwächer) der L_2 -Kante zu sehen. Um die Änderungen der Spektren relativ zueinander zu verdeutlichen, wurde für die vier darüber gezeigten vergrößerten Ansichten jeweils auf die Peakhöhe der betrachteten Kante normiert.

Die Temperaturmessungen zeigen, dass die Region um 641 eV (linke Schulter der L_3 -Kante) sensitiv für die Stärke der JTD ist. Je schwächer die JTD ($T = 25$ K), desto ausgeprägter ist der Peak. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den Multiplett-Rechnungen erwarteten Verhalten aus Abbildung 5.2. Für die Interpretation der Mn-Kanten als Funktion von y bedeutet es, dass die JTD bei Raumtemperatur in den einzelnen Proben desto schwächer ausgeprägt ist, je größer der chemische Druck y im System ist. Dies kann interpretiert werden als ein Zusammenhang zwischen Höhe des T_C , Stärke der JTD und Ausprägtheit des CMR-Effekts.

Die Änderungen an der L_2 -Kante sind deutlich schwächer ausgeprägt, entsprechend ist es nicht verwunderlich, dass dieser Effekt bei der y -abhängigen Messung gar nicht erst sichtbar ist. Jedoch sind die Trends der L_3 - und der L_2 -Kanten in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Peakaufspaltung im Prepeak der O- K -Kanten. Hiermit zeigt sich ein weiteres Mal, wie wertvoll die unterschiedlichen Zugänge zur O $2p$ -Mn $3d$ -DOS über die Mn- $L_{2,3}$ - und die O- K -Kanten sind.

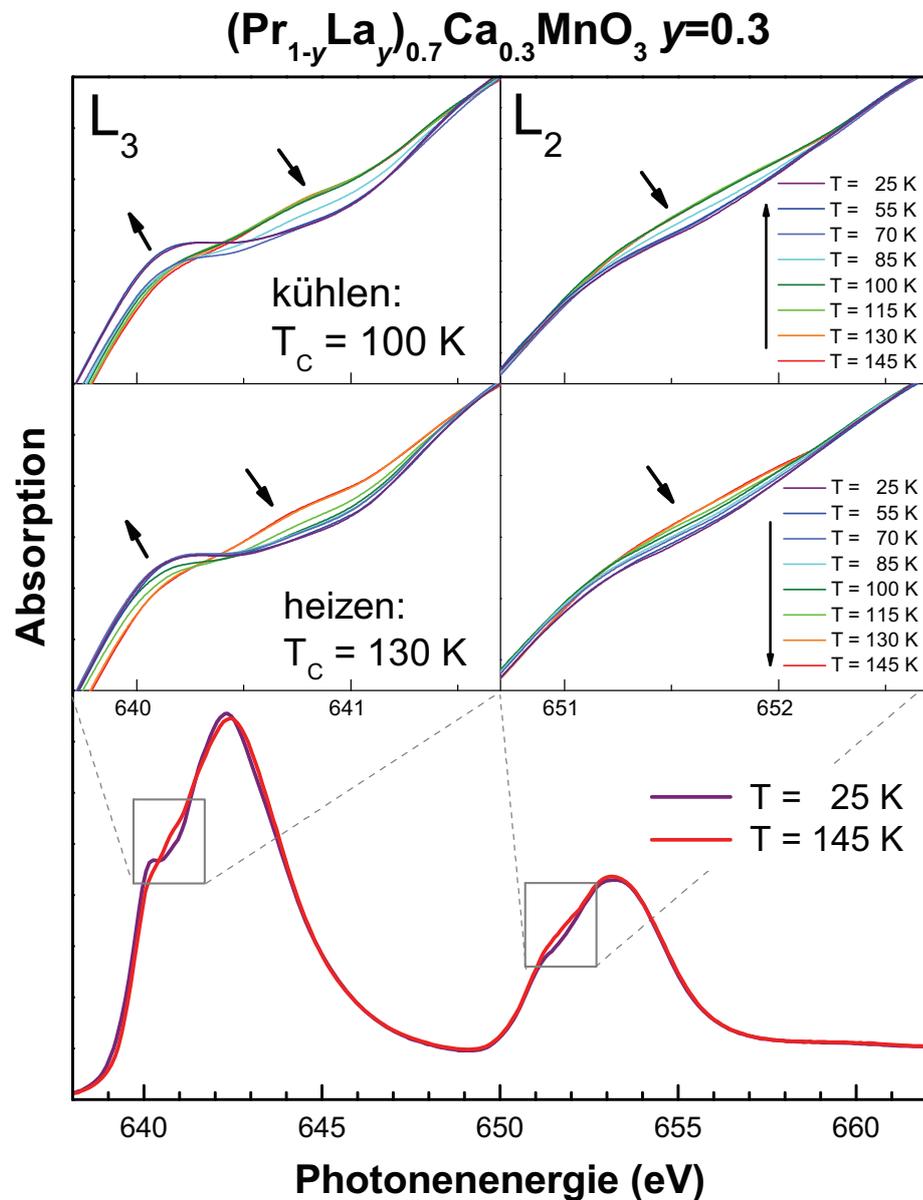


Abbildung 6.8: Hysterese der Probe mit $y = 0.3$ in der spektralen Form der Mn- $L_{2,3}$ -Kante. Auch hier werden graduelle Änderungen im Bereich um die beiden T_C -Werte gefunden. Durch Gegenüberstellung der beiden Randtemperaturen (unten) wird klar, dass die Änderungen in der spektralen Form der beiden Kanten nur gering sind. In Übereinstimmung mit den Multipllett-Rechnungen aus Abbildung 5.2 und den Erwartungen aus den Neutronenstreuexperimenten wird eine weniger strukturierte Stufe in der linken Schulter der L_3 -Kante als Zeichen für eine schwächere JTD interpretiert.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde durch Röntgenabsorptionsspektroskopie im Weichröntgenbereich die elektronische Struktur der beiden (113)-Manganate $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ untersucht. Der Fokus lag hierbei auf dem Nahkantenbereich, also den ersten Zuständen oberhalb der Fermienergie. Diese liegen bei den Manganaten im $\text{Mn}3d\text{-O}2p$ -Hybridbandes, daher wurden ausschliesslich die O-K- und die Mn- $L_{2,3}$ -Kanten untersucht. Die Nähe zur Fermienergie macht diese Zustände sensitiv für kleinste Änderungen im Gleichgewicht der vielen Wechselwirkungen, die in den Manganaten auf ähnlicher Energieskala stattfinden.

In der Lochdotierserie $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ konnte durch den für alle x konstanten ionischen Radius des spacer-Atoms $\langle r_A \rangle$ der Einfluss der Lochdotierung weitestgehend unabhängig von zusätzlichen strukturellen Verzerrungen untersucht werden. Die O-K-Spektren zeigten eine lineare Entwicklung des spektralen Gewichts SW mit x in unterschiedlichen spektralen Regionen. Diese Änderungen des SW erlaubten eine Assoziation der verschiedenen spektralen Regionen mit Hybridbändern des Sauerstoffs.

Genauere Betrachtung der mit dem $\text{Mn}3d\text{-O}2p$ -Region identifizierten Region (der sogenannte prepeak) zeigte, dass sich die spektrale Form in diesem Bereich über den Dotierbereich hinweg stark ändert. Durch Multiplett-Rechnungen, die an die gemessenen Mn- $L_{2,3}$ -Spektren angepasst wurden, konnten für die beiden Randdotierungen PrMnO_3 und CaMnO_3 komplette atomare Termschemata der Energielevel des Mangans entwickelt werden.

Es wurde gezeigt, dass die Information der beiden Kanten so konsistent sind, dass sich diese Termschemata eindeutig auf die in den O-K-Spektren beobachteten Zuständen übertragen lassen. Diese Übereinstimmung, die für Manganate erstmalig in dieser Arbeit in einer solchen Ausführlichkeit demonstriert wurde, geht sogar so weit, dass auch für mittlere Dotiergrade (für die keine Termschemata ermittelt werden konnten) das Verhalten der $\text{O}2p\text{-Mn}3d\text{-DOS}$ durch Tendenzen der Termschemata qualitativ richtig prognostiziert werden konnte. Dies ermöglicht ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur.

Für die $(\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Dotierserie wurde die Lochdotierung konstant bei $x = 0.3$ gehalten, und der chemische Druck y erhöht durch sukzessives Ersetzen der Pr^{3+} durch die wesentlich größeren La^{3+} -Ionen. Das Phasendiagramm besteht aus einer paramagnetisch isolierenden (PM-I)-Phase bei hohen Temperaturen und bei tiefen Temperaturen aus einem verkantet antiferromagnetisch geordneten, isolierenden (CAF-I)- und einem ferromagnetisch geordneten, metallischen (FM-M)-Zustand.

Durch Variation von y und der Temperatur konnte sowohl der Isolator-Metall-Übergang (CAF-I) – (FM-M) als auch der IM-Übergang (PM-I) – (FM-M) untersucht werden. Die elektronische Struktur der beiden isolierenden Phasen ist in der O-K-Kante nicht unterscheidbar. Neutronenstreuexperimente von Radaelli *et al.* [31] belegen, dass sowohl die Kristallstruktur dieser beiden Phasen auch ähnlich ist, als auch, dass beide Phasen durch starke JT-Verzerrungen geprägt sind. Diese sind vermutlich eine treibende Kraft des CMR-Effekts.

Die Spektren der O-K-Kante zeigen für $T < T_C$ eine Aufspaltung des bei höheren Temperaturen beobachteten Einzelpeaks bei 529.5 eV. Das Einsetzen der Aufspaltung korreliert eindeutig mit der Übergangstemperatur, wie durch Messungen an verschiedenen Proben nachgewiesen wurde. Basierend auf der Interpretation der $\text{O}2p\text{-Mn}3d$ -DOS bei der $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Serie konnte die Aufspaltung des Peaks auf Basis eines Termschemas erklärt werden. Damit konnten wir *explizit* angeben, welche Zustände dem Einzel- bzw. Doppelpeak zugrunde liegen. Unsere Interpretation ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für andere Manganate, und konsistent mit der temperaturabhängigen Entwicklung der JT-Verzerrungen, wie sie durch EXAFS-Messungen oder durch Analyse der Paarverteilungsfunktion von Neutronendiffraktionsdaten ermittelt wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] G.H. Jonker and J.H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3):337–349, March 1950.
- [2] C. Zener. Interaction between the d -shells in the Transition Metals. ii. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Phys. Rev.*, 82(3):403, May 1951.
- [3] E. O. Wollan and W. C. Koehler. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, 100(2):545–563, October 1955.
- [4] R.M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes. Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Physica B: Cond. Matt.*, 155:362–365, 1989.
- [5] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71(14):2331–2333, October 1993.
- [6] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39(7):4828–4830, March 1989.
- [7] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, 264(5157):413–415, April 1994.
- [8] J. S. Helman and B. Abeles. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films. *Phys. Rev. Lett.*, 37(21):1429–1432, November 1976.
- [9] A. J. Millis. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature*, 392(6672):147–150, March 1998.
- [10] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites. *Nature*, 386(6622):256–259, March 1997.

- [11] C. H. Booth, F. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelius, and J. J. Neumeier. Lattice effects in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0 \rightarrow 1$): Relationships between distortions, charge distribution, and magnetism. *Phys. Rev. B*, 57(17):10440–10454, May 1998.
- [12] Despina Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Röder, and A. R. Bishop. Local Jahn-Teller distortion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ observed by pulsed neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 56(14):R8475–R8478, October 1997.
- [13] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides*. Oxford University Press, 1992.
- [14] J. Geck, P. Wochner, S. Kiele, R. Klingeler, A. Revcolevschi, M. Zimmermann, B. Büchner, and P. Reutler. Orbital order induced ferromagnetic insulating properties. *New J. Phys.*, 6(1):152, 2004.
- [15] S. N. Ruddlesden and P. Popper. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. *Acta Cryst.*, 11(1):54–55, 1958.
- [16] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, May 1926.
- [17] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, 32(5):751–767, September 1976.
- [18] Y. Tokura and Y. Tomioka. Colossal magnetoresistive manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200(1-3):1–23, October 1999.
- [19] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, and J.M. Tedder. *The chemical bond*. Wiley, Chichester, 1978.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, November 1964.
- [21] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 276(1365):238–257, November 1963.
- [22] L. Chen. Creation of bulk, superlatticelike structure and giant magnetoresistance effect in a deformed Cu-Ni-Fe alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 64(8):1039–1041, 1994.
- [23] J. A. Brug, T. C. Anthony, and J. H. Nickel. Magnetic recording head materials. *MRS Bulletin*, 21:23–27, 1996.
- [24] P. W. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on Double Exchange. *Phys. Rev.*, 100(2):675–681, October 1955.

- [25] P. G. de Gennes. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals. *Phys. Rev.*, 118(1):141–154, April 1960.
- [26] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep.*, 344:1–153, April 2001.
- [27] K. Kubo and N. Ohata. A Quantum Theory of Double Exchange. I. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 33(1):21–32, 1972.
- [28] Q. Li, J. Zang, A. R. Bishop, and C. M. Soukoulis. Charge localization in disordered colossal magnetoresistance manganites. *Phys. Rev. B*, 56(8):4541–4544, August 1997.
- [29] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74(25):5144–5147, June 1995.
- [30] A. J. Millis, Boris I. Shraiman, and R. Mueller. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 77(1):175–178, July 1996.
- [31] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou. Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($x=0.25, 0.30$). *Phys. Rev. B*, 56(13):8265–8276, October 1997.
- [32] S. J. L. Billinge, R. G. DiFrancesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and J. D. Thompson. Direct Observation of Lattice Polaron Formation in the Local Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 77(4):715–718, July 1996.
- [33] C. H. Booth, F. Bridges, G. J. Snyder, and T. H. Geballe. Evidence of magnetization-dependent polaron distortion in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, $\text{A}=\text{Ca}, \text{Pb}$. *Phys. Rev. B*, 54(22):R15606–R15609, December 1996.
- [34] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev. Charge Ordering and Polaron Formation in the Magnetoresistive Oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 85(18):3954–3957, October 2000.
- [35] F. Weber. *Probing electronic phase transitions with phonons via inelastic neutron scattering: superconductivity in borocarbides, charge and magnetic order in manganites*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2007.
- [36] N. Mathur and P. B. Littlewood. Mesoscopic Texture in Manganites. *Phys. Today*, 56(1):25–30, 2003.
- [37] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, and E. Dagotto. Colossal Effects

- in Transition Metal Oxides Caused by Intrinsic Inhomogeneities. *Phys. Rev. Lett.*, 87(27):277202–1–277202–4, December 2001.
- [38] R. Mathieu, P. Svedlindh, and P. Nordblad. Re-entrant spin glass transition in $\text{La}_{0.96-y}\text{Nd}_y\text{K}_{0.04}\text{MnO}_3$: Origin and effects on the colossal magnetoresistivity. *Europhys. Lett.*, 52(4):441–447, 2000.
- [39] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto. Resistivity of Mixed-Phase Manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 86(1):135–138, January 2001.
- [40] A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto. Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials. *Science*, 283(5410):2034–2040, March 1999.
- [41] J.C. Fuggle and J.E. Inglesfield, editors. *Unoccupied Electronic States*. Springer Verlag, 1992.
- [42] Koningsberger und Prins. *X-Ray Absorption*. Chemical Analysis Vol. 92. Wiley-Interscience, 1988.
- [43] M. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8(2):307–327, 1979.
- [44] Frank de Groot. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.*, 249(1-2):31–63, January 2005.
- [45] F. M. F. de Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M. T. Czyzyk, M. Abbate, and J. C. Fuggle. Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations. *Phys. Rev. B*, 48(4):2074–2080, July 1993.
- [46] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, 1(1):2–11, 1979.
- [47] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30.000\text{ eV}$, $Z = 1\text{--}92$. *At. Data Nucl. Data Tables*, 54(2):181–342, July 1993.
- [48] S. Gerhold. *Untersuchung der elektronischen Struktur von Hochtemperatursupraleitern und verwandten Übergangsmetalloxiden mit Nahkanten-Röntgenabsorption*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2001.
- [49] Wm.J. Veigele. Photon cross sections from 0.1 keV to 1 MeV for elements $Z = 1$ to $Z = 94$. *At. Data Nucl. Data Tables*, 5(1):51–111, 1973.
- [50] C. Pinta. *Elektronische Struktur epitaktischer Schichten von undotiertem und elektronendotiertem LaCoO_3* . PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2008.

- [51] R.s Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda. Electron-yield saturation effects in L -edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, 59(9):6421–6429, March 1999.
- [52] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75(1):152–155, July 1995.
- [53] R. Carboni, S. Giovannini, G. Antonioli, and F. Boscherini. Self-absorption correction strategy for fluorescence-yield soft x-ray near edge spectra. *Phys. Scr.*, T115:986–988, 2005.
- [54] M. Merz. *Röntgenabsorptionsspektroskopie an entzwilligten Einkristallen des Hochtemperatursupraleitersystems $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$ ($RE = Y, Ca, La, Pr, Nd, Er$ und $M = Zn$)*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 1997.
- [55] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau. Magnetic phase diagrams of $L_{1-x}A_xMnO_3$ manganites ($L=Pr, Sm$; $A=Ca, Sr$). *Phys. Rev. B*, 60(17):12191–12199, November 1999.
- [56] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. *Phys. Rev. B*, 54(22):R15622–R15625, December 1996.
- [57] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Videnskaps-selskaps Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse. I kommission hos J. Dybwad, 1923.
- [58] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 75(18):3336–3339, October 1995.
- [59] S.-W. Cheong and H.Y. Hwang. *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides*. Gordon & Breach, Monographs in Condensed Matter Science, London, 1999.
- [60] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Magnetic field-induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with controlled charge-ordering instability. *Phys. Rev. B*, 53(4):R1689–R1692, January 1996.
- [61] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped $LaMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 75(5):914–917, July 1995.
- [62] Z. Jiráček, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouhá, and S. Vratislav. Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 53(1-2):153–166, November 1985.

- [63] E. Pollert, S. Krupicka, and E. Kuzmicová. Structural study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites. *J. Phys. Chem. Solids*, 43(12):1137–1145, 1982.
- [64] M. Abbate, G. Zampieri, F. Prado, A. Caneiro, and A. R. B. de Castro. Comparative study of the unoccupied electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ using $\text{O}1s$ x-ray absorption spectroscopy. *Solid State Commun.*, 111(8):437–441, July 1999.
- [65] Wolfgang Gruner. Determination of oxygen in oxides by carrier gas hot extraction analysis with simultaneous CO_x detection. *Fres. J. Anal. Chem.*, 365(7):597–603, 1999.
- [66] H. Eskes, M. B. J. Meinders, and G. A. Sawatzky. Anomalous transfer of spectral weight in doped strongly correlated systems. *Phys. Rev. Lett.*, 67(8):1035–1038, August 1991.
- [67] M. Merz, persönliche Mitteilung.
- [68] J.F. Moulder, editor. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics, 1993.
- [69] S. Tougaard. Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy: Relative importance of intrinsic and extrinsic processes. *Phys. Rev. B*, 34(10):6779–6783, November 1986.
- [70] V. Moshnyaga, I. Khoroshun, A. Sidorenko, P. Petrenko, A. Weidinger, M. Zeitler, B. Rauschenbach, R. Tidecks, and K. Samwer. Preparation of rare-earth manganite-oxide thin films by metalorganic aerosol deposition technique. *Appl. Phys. Lett.*, 74(19):2842–2844, May 1999.
- [71] <http://www.crystec.de/mgo-d.html>.
- [72] S. Taran, B. K. Chaudhuri, A. Das, A. K. Nigam, R. K. Kremer, and S. Chatterjee. CE-type antiferromagnetic ordering and martensitic transition in Pr-substituted $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ from magnetic and neutron diffraction studies. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19(21):216217, 2007.
- [73] Sebastian Hühn. Präparation und Eigenschaften von dünnen $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.76}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Schichten. Master's thesis, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2010.
- [74] B. T. Thole and G. van der Laan. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 38(5):3158–3171, August 1988.
- [75] M. Varela, M. P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A. R. Lupini, S. T. Pan-

- telides, and S. J. Pennycook. Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites. *Phys. Rev. B*, 79(8):085117–1–085117–14, February 2009.
- [76] E. Goering. X-ray magnetic circular dichroism sum rule correction for the light transition metals. *Philos. Mag.*, 85(25):2895–2911, September 2005.
- [77] <http://www.anorg.chem.uu.nl/ctm4xas/>.
- [78] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, and M. Verdaguer. Multiplet structure in the $L_{2,3}$ x-ray-absorption spectra: A fingerprint for high- and low-spin Ni^{2+} compounds. *Phys. Rev. B*, 37(11):6587–6589, April 1988.
- [79] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, and S. Uchida. Controlled-valence properties of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ and $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by soft x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 46(8):4511–4519, August 1992.
- [80] M. Eckstein, M. Kollar, and D. Vollhardt. Isosbestic Points in the Spectral Function of Correlated Electrons. *J. Low Temp. Phys.*, 147(3):279–293, 2007.
- [81] D. D. Sarma, O. Rader, T. Kachel, A. Chainani, M. Mathew, K. Holldack, W. Gudat, and W. Eberhardt. Contrasting behavior of homovalent-substituted and hole-doped systems: O- K -edge spectra from $LaNi_{1-x}M_xO_3$ ($M=Mn, Fe, \text{ and } Co$) and $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 49(20):14238–14243, May 1994.
- [82] S. Schuppler, persönliche Mitteilung.
- [83] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. $L_{2,3}$ x-ray absorption edges of d^0 compounds: K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , and Ti^{4+} in O_h (octahedral) symmetry. *Phys. Rev. B*, 41(2):928–937, January 1990.
- [84] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, and M. Knupfer. Electron energy-loss and x-ray absorption spectroscopy of cuprate superconductors and related compounds. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 66(3-4):395–452, January 1994.
- [85] J. van den Brink, G. Khaliullin, and D. Khomskii. Charge and Orbital Order in Half-Doped Manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 83(24):5118–5121, December 1999.
- [86] Sebastian Huehn. Transportmessungen an LPCMO D_nfilmen. private communication, 2009.
- [87] A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, and N. A. Babushkina. Long-scale

- phase separation versus homogeneous magnetic state in $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: A neutron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 64(2):024420, June 2001.
- [88] S. Hühn, Persönliche Mitteilung.
- [89] V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura. An x-ray-induced insulator-metal transition in a magnetoresistive manganite. *Nature*, 386(6627):813–815, April 1997.
- [90] J.-H. Park, T. Kimura, and Y. Tokura. Competition between lattice distortion and charge dynamics for the charge carriers of double-layered manganites. *Phys. Rev. B*, 58(20):R13330, November 1998.
- [91] N. Mannella, C. H. Booth, A. Rosenhahn, B. C. Sell, A. Nambu, S. Marchesini, B. S. Mun, S.-H. Yang, M. Watanabe, K. Ibrahim, E. Arenholz, A. Young, J. Guo, Y. Tomioka, and C. S. Fadley. Temperature-dependent evolution of the electronic and local atomic structure in the cubic colossal magnetoresistive manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 77(12):125134, March 2008.