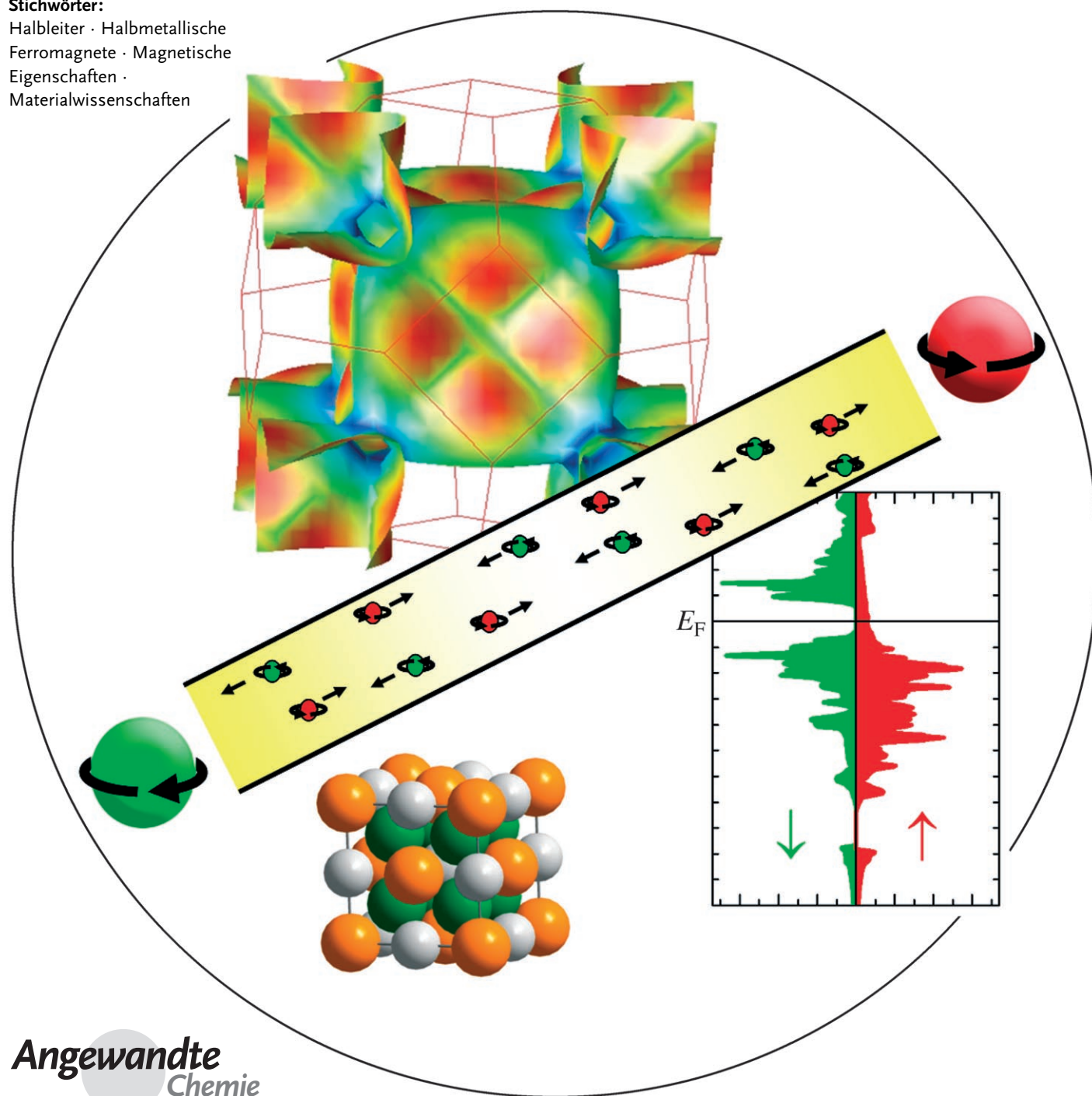


Spintronik: eine Herausforderung für Materialwissenschaften und Festkörperchemie

Claudia Felser,* Gerhard H. Fecher und Benjamin Balke

Stichwörter:

Halbleiter · Halbmimetallische
Ferromagnete · Magnetische
Eigenschaften ·
Materialwissenschaften



Spintronik ist ein multidisziplinäres Forschungsfeld zwischen Physik, Material- und Ingenieurwissenschaften, aber auch ein neuer Forschungsbereich der Festkörperforschung. Für die verschiedensten Anforderungen müssen unterschiedlichste Materialien gefunden werden. Die Suche nach ferromagnetischen Halbleitern und stabilen halbmetallischen Ferromagneten mit Curie-Temperaturen höher als Raumtemperatur ist immer noch eine zentrale Aufgabe für die Festkörperchemie. Ein allgemeines Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist eine notwendige Voraussetzung für das Design neuer Materialien. In diesem Aufsatz werden die wichtigsten Entwicklungen im Bereich der Spintronik aus der Perspektive des Materialwissenschaftlers dargestellt.

1. Einführung

Dieser Aufsatz präsentiert den Stand der Materialforschung im Bereich der Spinelektronik und dem verwandten Feld der Magnetoelektronik. Spinelektronik, oder kurz Spintronik, basiert auf dem Spin eines Elektrons, nutzt also nicht nur dessen Ladung. Als Magnetoelektronik wird der Teilbereich bezeichnet, der sich mit Funktionseinheiten aus ferromagnetischen Materialien beschäftigt, wie sie zum Beispiel in den Leseköpfen von Festplatten Verwendung finden. Die Spintronik schließt zusätzlich die auf Halbleitern basierenden Funktionseinheiten ein. Der Spinventil-Transistor ist das prominenteste Beispiel für zukünftige Anwendungen in Quantencomputern. Die Grenzlinie zwischen den beiden Gebieten ist fließend – ein Bindeglied zwischen Magnetoelektronik und Spintronik sind insbesondere die magnetischen Tunnelphänomene.

Der erste Teil dieses Aufsatzes führt in die Grundprinzipien der Magnetoelektronik und Spintronik ein. Die verschiedenen Magnetwiderstandseffekte werden erklärt und einige Ideen über potenzielle Anwendungen vermittelt. Der zweite Teil ist den ferromagnetischen Materialien gewidmet und dient als Basis für den materialspezifischen Teil. Beginnend mit den klassischen Ferromagneten und den Eigenschaften der Legierungen wird das Konzept der „halbmetallischen Ferromagneten“ auf eine breite Basis gestellt und erklärt. Im nächsten Abschnitt werden grundlegende Vorstellungen über Materialien (kovalente halbmetallische Ferromagnete, Cl_b - und L_{21} -Verbindungen, ionische halbmetallische Ferromagnete und ferromagnetische Halbleiter) und ihre Bindungseigenschaften vorgestellt.

Spezielle Materialien werden im dritten Teil des Aufsatzes vorgestellt und in den folgenden Abschnitten diskutiert. Der dritte Abschnitt ist besonders den Materialien gewidmet, die einen kolossalen Magnetwiderstand (siehe Abschnitt 2) aufweisen. Materialien mit entsprechenden Charakteristika finden sich z. B. in den Klassen der Manganite, Ruddlesden-Popper-Verbindungen, Pyrochlore und Zintl-Verbindungen. Im vierten Teil werden ferromagnetische Halbleiter für die Spintronik diskutiert. Diese werden besonders bei den Übergangsmetalloxiden, Mangan-dotiertem GaAs und GaN,

transparenten, mit Ferromagneten dotierten Oxiden, B3- und B4-Verbindungen und dotierten halbleitenden Cl_b -Verbindungen gefunden. Schließlich konzentriert sich der fünfte Teil auf Materialien, die halbmetallischen Ferromagnetismus (HMF) aufweisen und damit die besten Kandidaten für die Anwendung in der Spintronik sind.

2. Magnetoelektronik

In den letzten 40 Jahren war die Halbleiterindustrie in der Lage, die Größe von elektronischen Komponenten kontinuierlich zu verringern und damit die Leistungsfähigkeit von Computern immer mehr zu steigern. Die Grenze der gegenwärtigen Technologie ist dann erreicht, wenn wegen der fundamentalen physikalischen Gesetze keine kleineren Strukturen mehr möglich sind. Im letzten Jahrzehnt entstand mit der Spintronik ein neuer Ansatz, der den Elektronikmarkt revolutionierte. Einige vorhergesagte Vorteile dieser neuen Technologie sind die Nichtflüchtigkeit der Datenspeicherung, die höhere Datenverarbeitungsgeschwindigkeit und die hohe Datendichte bei gleichzeitig niedrigerem Energieverbrauch.

Will man das volle Potenzial der Spintronik ausschöpfen, ist die Entwicklung neuer magnetischer Materialien, magnetischer Halbleiter und halbmetallischer Ferromagnete notwendig. Halbmetallische Ferromagnete erfüllen alle Anforderungen der Spintronik – der Grund dafür ist ihre außergewöhnliche elektronische Struktur. Diese Materialien verhalten sich für eine Spinrichtung der Elektronen wie Metalle

Aus dem Inhalt

1. Einführung	681
2. Magnetoelektronik	681
3. Magnetische Materialien	687
4. CMR-Materialien	692
5. Ferromagnetische Halbleiter für die Spintronik	697
6. Halbmetallische Ferromagnete	700
7. Schlussfolgerungen – gibt es ein einfaches Rezept?	709
8. Zusammenfassung	709

[*] Prof. Dr. C. Felser, Dr. G. H. Fecher, B. Balke
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-3926267
E-Mail: felser@uni-mainz.de

und für die andere Spinrichtung wie Halbleiter. CrO_2 , Perowskit-Manganite und viele Heusler-Verbindungen sind halbmimetische Ferromagnete. Ferromagnetische Halbleiter mit Curie-Temperaturen höher als Raumtemperatur sind bis heute allerdings noch nicht bekannt.

Der Hauptschwerpunkt dieses Aufsatzes liegt auf den materialwissenschaftlichen Aspekten und schließt die grundlegenden physikalischen Aspekte der Spintronik und besonders der Magnetoelektronik ein. Im folgenden Abschnitt wird eine kurze Erklärung der grundlegenden spintronischen und magnetoelektronischen Effekte gegeben, um den Leser in dieses interessante Gebiet einzuführen und ihm klarzumachen, welche Anforderungen die Materialien erfüllen müssen.

2.1. Spinstrom

Alle gegenwärtig verfügbaren spinbasierten Funktionseinheiten (Devices) sind magnetische Speicherfunktionseinheiten oder Sensoren, die den Spin zur Datenspeicherung nutzen. Wie konventionelle elektronische Funktionseinheiten den Ladungsstrom benötigen, so erfordern spinbasierte Funktionseinheiten einen Spinstrom.^[1] Leider sind Erzeugung, Transport und Nachweis eines solchen Spinstroms sehr schwierig. Sharma lieferte eine verständliche Erklärung der Bedeutung eines Spinstroms.^[2] Machen wir folgendes Gedankenexperiment: Wir betrachten einen Elektronenstrom durch einen Draht, der nur Elektronen einer Spinrichtung, sagen wir „spin up“-polarisierte Elektronen (Majoritätselektronen), führt. Addieren wir nun zu diesem Strom einen ähnlichen mit „spin down“-Elektronen (Minoritätselektronen), der in die entgegengesetzte Richtung fließt, dann resultiert hieraus theoretisch ein reiner Spinstrom ohne Teilchentransport (Abbildung 1).

Ein tatsächlicher Spinstrom ist in der Tat schwieriger zu verstehen (Abbildung 1c), er unterscheidet sich von einem Ladungsstrom (Abbildung 1a) in einigen wichtigen Punkten: Im Fall eines Spinstroms gibt es keinen Ohmschen Widerstand, da keine Elektronen und daher auch keine Ladungen transportiert werden. Zusätzlich ist der Spintransport invariant bezüglich der Zeitumkehr: Wenn eine Uhr rückwärts laufen würde, würde sich der Spinstrom trotzdem in die gleiche Richtung bewegen. Des Weiteren ist der Spinstrom

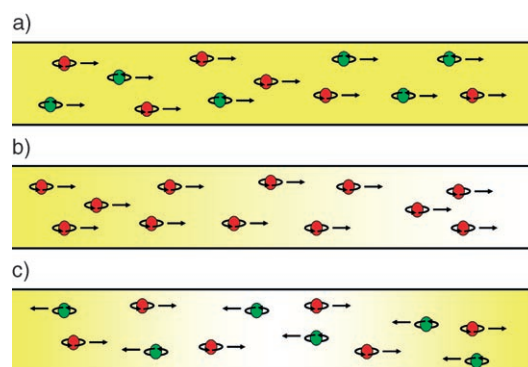


Abbildung 1. Strom durch einen Draht: a) regulärer Ladungsstrom, b) Spin- und Ladungsstrom (spinpolarisierter Strom), c) reiner Spinstrom.

mit einem Spinfluss verbunden, der eine vektorielle Größe (Drehimpuls) ist. Dies ermöglicht den Transport von Quanteninformationen durch Halbleiterstrukturen wie in der Quantenoptik mit polarisiertem Licht.

Ein Strom, der nicht nur die Elektronenladungen, sondern auch deren Spin als Transporteigenschaft nutzt, erfordert neue Materialien, die vollständig spinpolarisiert sind. 1983 definierten de Groot et al. eine vollständig spinpolarisierte Verbindung als halbmimetischen Ferromagneten.^[3] Halbmimetische Ferromagnete haben bei der Fermi-Energie E_F (der Energie, die im Festkörper besetzte von unbesetzten Zuständen trennt) eine Bandlücke in einer Spinrichtung, während sie in der entgegengesetzten Spinrichtung metallisch sind (Abbildung 2). Dies ermöglicht einen vollständig spinpolarisierten Strom.^[3]

2.2. Magnetwiderstand

Der grundlegende Effekt der Magnetoelektronik ist der Magnetwiderstand (MR), der im Allgemeinen als Verhältnis des Widerstands eines Materials ohne und mit externem Magnetfeld definiert ist. Eine große Änderung des elektrischen Widerstands als Antwort auf ein externes magnetisches Feld ist von technischer Bedeutung für die Entwicklung von magnetischen Sensoren und Speicherelementen. Die Suche nach neuen Materialien und besseren Funktionseinheiten ist



Claudia Felser studierte Chemie (Diplom 1989) an der Universität zu Köln, wo sie 1994 auch promovierte. Nach Postdoktoraten am Max-Planck-Institut in Stuttgart und am CNRS in Nantes (Frankreich) wechselte sie 1996 an die Universität Mainz. Sie war Gastwissenschaftlerin in Princeton (USA), Gastprofessorin an der Universität Caen (Frankreich) und wurde 2003 Professorin an der Universität Mainz. Sie ist Koordinatorin der DFG-Forschergruppe „Neue Materialien mit hoher Spinpolarisation“ und der Graduiertenschule der Exzellenz des Landes Rheinland-Pfalz. 2001 erhielt sie für ihr Engagement in Schulprojekten und die Gründung des NaT-Lab Mainz den Landesverdienstorden.



Gerhard H. Fecher erhielt 1985 sein Diplom in Physik an der Universität Kassel und promovierte 1990 an der Universität Bielefeld. Nach einem Postdoktorat in Bielefeld wurde er wissenschaftlicher Mitarbeiter an den Universitäten Mainz und Münster. Außerdem war er für ein Jahr Gastwissenschaftler am Institut für Physik der Academia Sinica in Taipei (Taiwan). Zurzeit arbeitet er mit spektroskopischen Methoden an Synchrotrons und ist „Senior Scientist“ in der Arbeitsgruppe für Materialwissenschaft im Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

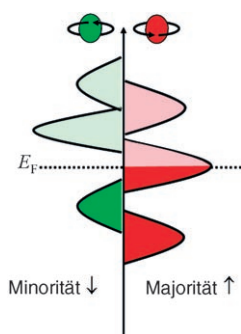


Abbildung 2. Schematische Zustandsdichte eines halbmetallischen Ferromagneten. In diesem Fall befindet sich die Bandlücke in der Zustandsdichte der Minoritätselektronen (links).

wichtig, da für die Anwendung größere Effekte erforderlich sind.

In der Literatur werden zwei unterschiedliche Definitionen zur Charakterisierung des Magnetwiderstandes verwendet. Der Magnetwiderstand, der maximal 100% betragen kann, ist gemäß Gleichung (1) definiert. R_{\downarrow} und R_{\uparrow} sind die

$$\Delta R/R = (R_{\downarrow} - R_{\uparrow}) / (R_{\downarrow} + R_{\uparrow}) \quad (1)$$

Widerstände für die antiparallel und parallel ausgerichteten Magnetisierungen in zwei benachbarten magnetischen Schichten (Abbildung 3). Für den Vergleich besonders kleiner Werte ist die optimistische Definition des Magnetwiderstandes von Vorteil: Der Wert wird für vollständig polarisierte Elektroden unendlich und ist durch Gleichung (2) de-

$$\Delta R/R = (R_{\downarrow} - R_{\uparrow}) / R_{\uparrow} \quad (2)$$

finiert. In diesem Aufsatz wird die realistische Definition verwendet, sofern der Magnetwiderstand nicht höher als 95% ist; in diesem Fall wird für eine bessere Vergleichbarkeit die optimistische Definition verwendet.

Der anisotrope Magnetwiderstand (AMR) wurde als erste Art des Magnetwiderstandes 1857 von W. Thomson (Lord Kelvin) entdeckt.^[4] Dieser anisotrope Effekt ist klein (ca. 3%) und hängt von der Fermi-Fläche des Materials ab. Seit seiner Entdeckung bis 1988 war der AMR der technologisch wichtigste Beitrag zum Magnetwiderstand von Fer-

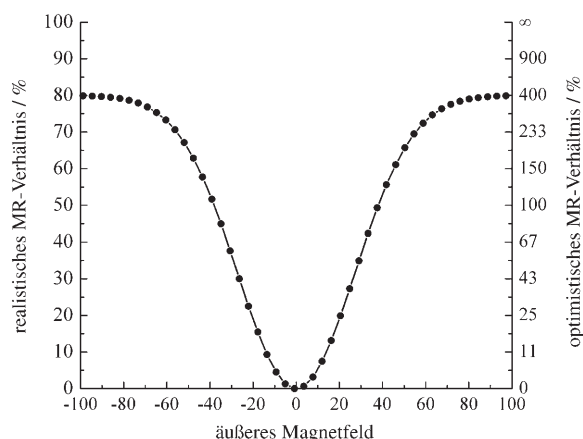


Abbildung 3. Magnetwiderstand einer Funktionseinheit aus ferromagnetischen Schichten, getrennt durch ein nichtmagnetisches Metall. Das MR-Verhältnis $\Delta R/R$ ist sowohl in der realistischen als auch optimistischen Darstellung aufgetragen.

romagneten. Der AMR wird zur Herstellung von Magnetensoren und in Lesköpfen von Festplatten genutzt.

2.2.1. Riesenmagnetwiderstand (GMR)

Grünberg et al.^[5] und Fert et al.^[6] entdeckten 1988 unabhängig voneinander den Riesenmagnetwiderstand (GMR), der zehnmal größer als der AMR ist. Vergleichbar mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter führte dies zu zahlreichen Forschungsaktivitäten auf diesem Feld. Der Riesenmagnetwiderstand wird in Vielfachschichtsystemen beobachtet, die abwechselnd aus dünnen ferromagnetischen und nichtmagnetischen Schichten bestehen. Er findet in magnetischen Sensoren und mittlerweile auch im Lesekopf fast jeder Festplatte Anwendung.

Abbildung 4 zeigt ein Beispiel eines solchen Fe/Cr-Vielfachschichtsystems.^[6] Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes kann der Widerstand in der Probe um Größenordnungen reduziert werden. Abhängig von der Dicke der Cr-Zwischenschicht ändert sich die Zwischenschichtaustauschkopplung zwischen den Fe-Schichten von ferromagnetisch (parallel) zu antiferromagnetisch (antiparallel). Messungen des elektrischen Widerstandes zeigen, dass der Widerstand hoch ist, wenn die Austauschkopplung antiferromagnetisch ist. Der Widerstand fällt beim Anlegen eines Magnetfeldes

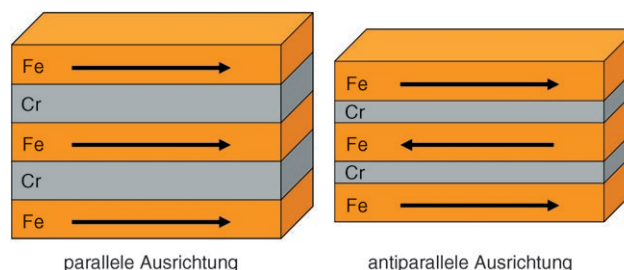


Abbildung 4. Ein Fe/Cr-Vielfachschichtsystem mit ferromagnetischer (links) und antiferromagnetischer (rechts) Austauschkopplung zwischen den Eisenschichten.



Benjamin Balke legte sein erstes Staatsexamen in Chemie und Mathematik 2004 an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz ab. Er promovierte zurzeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität unter der Leitung von Prof. Claudia Felser über die Synthese und Photoemission an Heusler-Verbindungen als neue Materialien für die Spintronik.

stark ab, wenn die Konfiguration benachbarter Eisschichten von antiparallel zu parallel wechselt. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes werden die spinorientierten Elektronen beschleunigt, bis sie auf ein Streuzentrum treffen. Ist die Zwischenschicht dünner als die Kohärenzlänge des Elektrons, dann erreicht das Elektron die Grenzfläche der benachbarten magnetischen Schicht mit der ursprünglichen Spinorientierung. Im Fall von ferromagnetisch gekoppelten Eisschichten besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass das ankommende Elektron die angrenzende Schicht erreicht, da das Elektron den passenden Spin trägt. Wenn die Austauschkopplung antiferromagnetisch ist, wird das Elektron an der Zwischenschicht gestreut, da es wegen der falschen Spinorientierung nicht in die Schicht eindringen kann. Daraus resultiert der hohe Widerstand. Der MR eines Fe/Cr-Vielfachschichtsystems kann bis zu 79 % bei 4 K und kleinen Feldern betragen und beträgt bei Raumtemperatur immer noch 20 %, beides für eine Probe mit 9 Å dicken Cr-Schichten.^[6]

Leseköpfe und Magnetsensoren bestehen aus vielen Schichten künstlicher dünner Filme alternierender ferromagnetischer und nichtmagnetischer Metalle und wurden von IBM 1997 eingeführt; der Markt wird mit etwa einer Milliarde Dollar pro Jahr abgeschätzt.^[7] Abbildung 5 zeigt eine

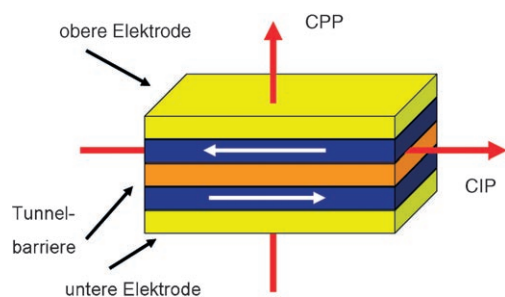


Abbildung 5. Typische Vielfachschicht-Anordnung für die Messung eines GMR-Effekts. Die roten Pfeile bezeichnen die Stromrichtung: horizontale (current in plane, CIP) und vertikale Flussrichtung (current perpendicular to plane, CPP). Die weißen Pfeile kennzeichnen die Austauschkopplung zwischen den magnetischen Schichten.

typische Anordnung für GMR-Messungen. Der Strom kann entweder senkrecht zur Grenzfläche (CPP, current perpendicular to plane) oder parallel zur Grenzfläche (CIP, current in plane) fließen. Der GMR-Effekt wurde in der CIP-Konfiguration entdeckt; sogar noch stärkere Effekte findet man aber in der CPP-Konfiguration.

Ein Spinventil besteht aus zwei ferromagnetischen Schichten und einer nichtmagnetischen Schicht dazwischen. Eine der magnetischen Schichten basiert auf hartmagnetischem Material, womit ihre Magnetisierung festgelegt (pinned) ist und nicht auf moderate äußere Magnetfelder reagiert. Die zweite magnetische Schicht ist weichmagnetisch, weshalb ihre Magnetisierung leicht durch kleine Magnetfelder geändert werden kann.

2.2.2. Kolossaler Magnetwiderstand (CMR)

1993 entdeckten von Helmholt et al.^[8] und wenig später Jin et al.^[9] einen noch größeren Magnetwiderstand in gemischt-

valenten Mangan-Perowskiten: den kolossalen Magnetwiderstand (CMR).

Im Allgemeinen ist der Widerstand eines ferromagnetischen Volumenmaterials bei niedrigen Temperaturen reduziert (Abweichung von der Leitfähigkeitskurve eines Nichtmetalls). Nahe der Curie-Temperatur (ferromagnetische Ordnungstemperatur), steigt der Widerstand wegen der Streuung der Leitungselektronen durch Spinunordnung. Streuung durch Spinfluktuationen ist normalerweise ein kleiner Effekt, und in Übergangsmetallen ändert sich der Widerstand nur um wenige Prozent nahe der Curie-Temperatur. Die Größe des CMR ist nicht mit dem Streuen der Leitungselektronen zu erklären; sie ist vielmehr das Ergebnis eines temperaturabhängigen Halbleiter-Metall-Übergangs in den Perowskit-Manganiten.

Das bekannteste System, im Detail in Lit. [10] beschrieben, ist LaMnO_3 . Die meisten Manganite, die einen CMR aufweisen, gehören zur Familie der Perowskite. Ein großer Magnetwiderstand wird immer dann beobachtet, wenn das Lanthankation durch ein Erdalkalikation ersetzt wird und die Verbindung metallisch wird. Der Grundzustand von LaMnO_3 ist antiferromagnetisch und zeigt keinen CMR-Effekt; die Oxidationsstufe des Mangans ist +3. In CaMnO_3 liegt Mangan nur als Mn^{4+} vor und ist ebenfalls antiferromagnetisch und ein Isolator. Bei Substitution von Lanthan gegen Calcium und einer Dotierung, die zwischen 0.2 und 0.4 Löchern pro Mn liegt, wird $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ gemischtvalent ferromagnetisch und zeigt eine starke Änderung im Widerstand als Ergebnis eines besonderen Übergangs von Metall (Temperatur unterhalb der Curie-Temperatur) zu Isolator (hohe Temperaturen; Abbildung 6). Manganite haben vielfältige physikalische Eigenschaften, bei denen sowohl Elektronenkorrelationen als auch die Ordnung von Spin- und Bahndrehimpuls eine bedeutende Rolle spielen.

Auch eine Vielzahl anderer Systeme, nicht nur die Manganite mit Perowskitstruktur, zeigt einen CMR-Effekt. Dazu zählen die von den Perowskiten abgeleiteten Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{RE}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (RE steht für ein dreiwert-

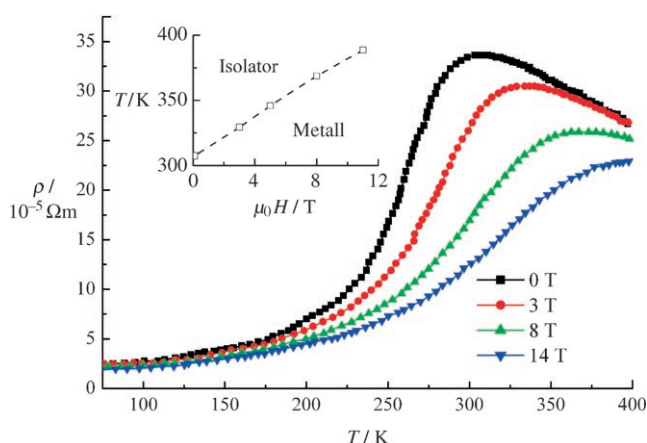


Abbildung 6. Temperatur- und Feldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ von einem dünnen Film $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (Originaldaten siehe Lit. [11]). Einschub: Phasendiagramm der Temperatur gegen das Magnetfeld. Die gestrichelte Linie ist die Grenze zwischen Metall und Isolator.

tiges Seltenerdelement),^[12] Cobaltoxide mit Perowskitstruktur,^[13] (Ti,In)-Manganite mit Pyrochlorstruktur,^[14] Spinelle wie $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$,^[15] die 14-1-11-Phasen wie $\text{Eu}_{13.97}\text{Gd}_{0.03}\text{MnSb}_{11}$,^[16] $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ^[17] und GdI_2 .^[18] Ein CMR in EuO ^[19] und $\text{Gd}_{3-x}\text{S}_4$ ^[20] und in einigen anderen Seltenerdverbindungen ist schon lange bekannt. Von den Elementen hat Gd-Metall das größte MR-Verhältnis,^[21] das jedoch kleiner als das von Manganiten ist und nicht auf einem Metall-Isolator-Übergang basiert. Die Verbindungen, die einen CMR-Effekt zeigen, werden später im Detail diskutiert.

Zwar ist der Effekt in den Manganiten groß, allerdings sind weder die Empfindlichkeit (MR-Verhältnis bei kleinen Magnetfeldern) noch die Temperaturabhängigkeit (nur ein kleiner Effekt bei Raumtemperatur) für eine Anwendung ausreichend. Trotzdem wird Verbindungen mit CMR-Effekt weiterhin viel Aufmerksamkeit zuteil, denn $\text{La}_{0.7}\text{EA}_{0.3}\text{MnO}_3$ (EA = Ca, Sr, Ba),^[9] GdI_2 ^[17,18] und $\text{Eu}_{13.97}\text{Gd}_{0.03}\text{MnSb}_{11}$ ^[22,23] sind halbmagnetische Ferromagneten. Daher kann man annehmen, dass Verbindungen mit einem CMR-Effekt eine hohe Spinpolarisation der Leitungselektronen aufweisen. Umgekehrt findet man nur bei einem kleinen Teil der potenziell halbmagnetischen Ferromagneten einen CMR-Effekt. Die Spinpolarisation eines Materials ist durch die Differenz zwischen Majoritätselektronen („spin up“: \uparrow) und Minoritätselektronen („spin down“: \downarrow) bei der Fermi-Energie (E_F) definiert. Die maximale Spinpolarisation beträgt 100 % (siehe nächster Abschnitt).

2.2.3. Tunnelmagnetwiderstand (TMR)

Die Verwendung von halbmagnetisch-ferromagnetischen Elektroden in Spinventilen oder in magnetischen Tunnelkontakten (MTJs) führt zu einem ausgeprägten Anwachsen des Magnetwiderstands. Wie in Abbildung 7 dargestellt, ist ein Tunnelkontakt eine Funktionseinheit, in der eine Schicht mit fester Magnetisierung und eine Schicht mit freier Magnetisierung durch eine dünne isolierende Schicht, häufig

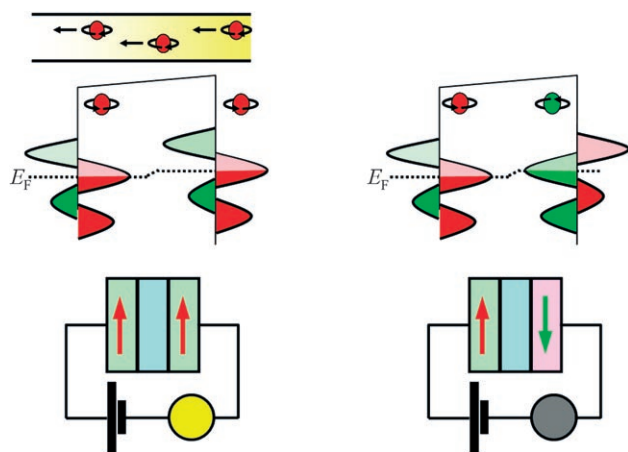


Abbildung 7. Eine typische Tunnelmagnetwiderstands-Funktionseinheit aus einer Schicht mit fester Magnetisierung (grün), einer Schicht mit freier Magnetisierung (grün oder rosa) und einer isolierenden Schicht (blau). Ist die Austauschwechselwirkung zwischen den festen und den freien Schichten ferromagnetisch, fließt ein Strom (links). Die zugehörigen DOS-Kurven sind darüber gezeigt.

Al_2O_3 , getrennt sind. Der Effekt basiert auf dem Tunneln von Elektronen durch eine isolierende Barriere und wird als Tunnelmagnetwiderstand (TMR) bezeichnet (detailliert beschrieben in Lit. [24]). Erste Arbeiten im Zusammenhang mit spinabhängigem Tunneln wurden schon in den siebziger Jahren von Tedrow und Meserve,^[25] von Jullière^[26] und von Maekawa und Gäfvert^[27] durchgeführt. Zwanzig Jahre später wurde der erste große Tunnelmagnetwiderstand bei Raumtemperatur von Moodera et al.^[28] und von Miyazaki und Tezuka^[29] beobachtet. Nach dem Modell von Jullière^[26] besteht ein Zusammenhang zwischen dem Tunnelmagnetwiderstand (TMR) und der Spinpolarisation P der Elektroden gemäß Gleichung (3), wobei P_1 die Polarisation der ersten

$$\Delta R/R_{(\text{TMR})} = 2 P_1 P_2 / (1 + P_1 P_2) \quad (3)$$

Elektrode und P_2 die Polarisation der zweiten Elektrode ist. Die Spinpolarisation P ist dabei nach Gleichung (4) definiert.

$$P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) \quad (4)$$

N_{\uparrow} und N_{\downarrow} sind die Zustandsdichten der Majoritäts- und der Minoritätselektronen bei der Fermi-Energie.

Das Jullière-Modell ist eine einfache Näherung für den Tunneleffekt, wird allerdings im Allgemeinen verwendet, um die Spinpolarisation der Elektroden abzuschätzen. Eine hohe Spinpolarisation ist die Voraussetzung für ein großes TMR-Verhältnis. Bis heute betrug der höchste gemessene Wert 1800 %, gemessen von Fert et al. in einem Tunnelkontakt mit einer Perowskit-Manganitelektrode. Dies entspricht einer Elektrodenspinpolarisation von etwa 95 %, leider nur bei 4 K.^[30] Ein signifikanter Fortschritt gelang mithilfe kristalliner MgO-Tunnelbarrieren: Mittlerweile konnten TMR-Verhältnisse von mehr als 400 % bei Raumtemperatur erreicht werden.^[31–33]

2.2.4. Pulvermagnetwiderstand (PMR)

Das Pulvermagnetwiderstandsexperiment ist eine spezielle Variante des TMR-Experimentes mit Punktkontakten zwischen den Körnern eines Pulvers aus halbmagnetisch-ferromagnetischem Material. Das Experiment ist einfach durchzuführen und ein einfacher Weg zur Abschätzung der Spinpolarisation.^[34] Im Experiment wird ein Pulver des mutmaßlich halbmagnetisch-ferromagnetischen Materials zu einer kompakten Pille gepresst. Liegt keine Magnetisierung vor, ist die magnetische Orientierung der Körner wahllos statistisch und der Widerstand daher hoch. Durch Anlegen eines Magnetfeldes werden die magnetischen Domänen der Körner in Feldrichtung orientiert, wodurch der Widerstand sinkt. Abbildung 8 zeigt die Magnetwiderstandskurve einer Pulverprobe – die typische Schmetterlingskurve – mit einem maximalen Widerstand beim Koerzitivfeld. Der Kontakt zwischen den Pulverkörnern ist eine Mischung aus Tunnelbarriere und ballistischem Punktkontakt, und der Widerstand ist durch den Pfad mit dem geringsten Widerstand bestimmt. Häufig ist es hilfreich, das metallische magnetische Pulver durch ein isolierendes nichtmagnetisches Pulver gleicher Korngröße zu verdünnen.^[34] Dieser extrinsische Korngrenzen-Magnetwi-

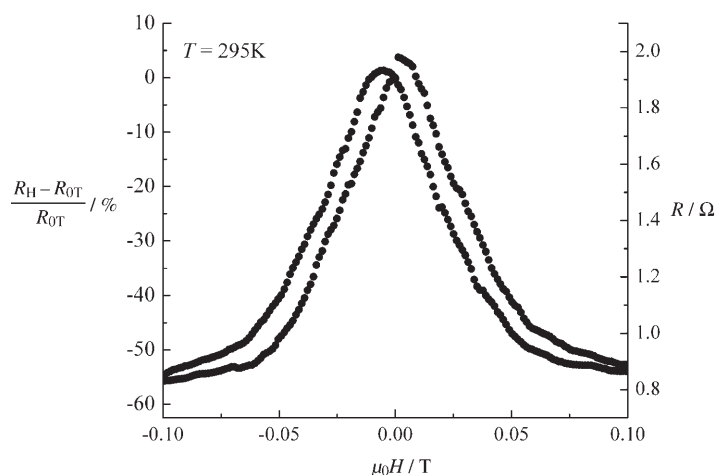


Abbildung 8. Pulvermagnetwiderstand (PMR) von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur. R_H = Widerstand im Magnetfeld, R_0 = Widerstand im Nullfeld. Gezeigt sind die Kurven der Hin- und der Rückmessung.

derstand wurde in metallischem ferromagnetischem CrO_2 , $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, Fe_3O_4 , geordneten Doppelperowskiten wie $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$,^[35] und $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[36] beobachtet. Auch in den Pulverproben der Heusler-Verbindung $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ wurde ein PMR-Verhältnis von 30 % in einem kleinen Magnetfeld gefunden.^[37,38]

2.2.5. Magnetwiderstand in granularen Systemen

Der Magnetwiderstand in granularen Systemen ist mit dem GMR-Effekt verwandt und wird in granularen magnetischen Materialien beobachtet.^[39] Ein solches Material besteht aus einer metallischen Matrix (Cu oder Ag) mit magnetischen Einschlüssen. Der gleiche Effekt wird auch in geordneten Legierungen mit einer magnetischen Überstruktur gefunden.^[40,41] In diesen Systemen sieht die Magnetwiderstandsmesskurve wie die MR-Kurve eines Vielschichtsystems mit GMR-Effekt aus; die Kurven unterscheiden sich nur bei hohen Feldern, beim granularen Effekt wird keine Sättigung erreicht. Der Grund für dieses Verhalten ist die inhomogene Teilchengrößenverteilung der ferromagnetischen Einschlüsse. Im Fall großer Partikel (> 5 nm Durchmesser) ändert sich die Magnetisierung leicht, bei kleinen Partikeln dagegen nur schwer. Abbildung 9 zeigt ein Beispiel für eine granulare Probe und das Verhalten der magnetischen Einschlüsse ohne externes Magnetfeld.

2.3. Spininjektion

Eine Anwendung der Spintronik basiert auf der Spininjektion eines spinpolarisierten Stroms in ein halbleitendes System.^[42] Wenn Elektronen von einem Ferromagneten in ein nichtmagnetisches Material injiziert werden, können sie ihre Spinpolarisation über eine bestimmte Strecke beibehalten. Die Voraussetzungen hierfür sind eine erfolgreiche Spininjektion, der Spintransport innerhalb des Halbleiters mit Spindiffusionslängen von mehreren Mikrometern, Spinle-

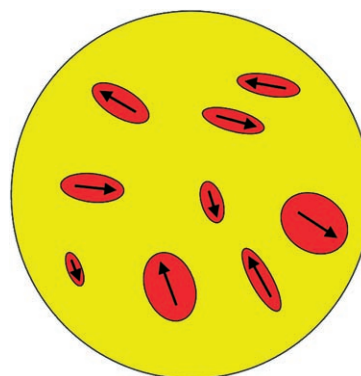


Abbildung 9. Verhalten der magnetischen Einschlüsse (rote Ellipsen und Pfeile deuten die Magnetisierungsrichtung an) in einer granularen Probe ohne angelegtes Feld. Wird ein Feld in einer beliebigen Richtung angelegt, richten sich die Spins aus, woraus ein Magnetwiderstand dieses granularen Systems resultiert.

bensdauern von mehr als 100 ns und schließlich eine erfolgreiche Spindetektion.^[43] Das am besten geeignete Material wäre ein ferromagnetischer Halbleiter mit einer Curie-Temperatur weit oberhalb der Raumtemperatur. Halbleiter, geringfügig dotiert mit ferromagnetischen Substanzen wie Mangan, zeigen bei Raumtemperatur Ferromagnetismus und werden als verdünnte magnetische Halbleiter (diluted magnetic semiconductors, DMS) bezeichnet. Diese Materialien haben sowohl halbleitende als auch ferromagnetische Eigenschaften und haben ein großes Potenzial für die Anwendung in Spintronikfunktionseinheiten. Wesentliche Beiträge zu diesem Forschungsfeld kamen von den Arbeitsgruppen von Ohno^[44,45] und Awschalom;^[42] beide demonstrierten, dass Elektronen über unerwartet lange Zeiten und weite Strecken im Halbleiter ihren Spin beibehalten.^[42,46,47] Wichtige Funktionseinheiten auf DMS-Basis sind die spinpolarisierten Leuchtdioden (spin-polarized light-emitting diodes, spin-LED) und der spinpolarisierte Feldeffekttransistor (spin-po-

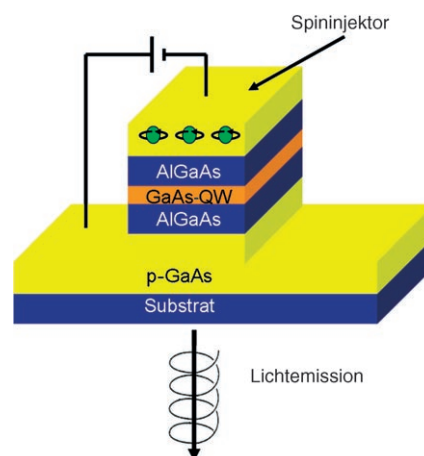


Abbildung 10. Schematischer Querschnitt durch eine spinpolarisierte Leuchtdiode (spin-LED) basierend auf Spininjektion. Die Funktionseinheit basiert auf einem AlGaAs-GaAs-Quantentrog (QW)-Vielschichtsystem. Werden spinpolarisierte Elektronen in das System injiziert, ist das emittierte Licht circular polarisiert.

larized field-effect transistors, spin-FET).^[43] Ein spin-FET ist ein Feldeffekttransistor, in dem die Quelle und der Abfluss ferromagnetische Materialien sind, die für die Spininjektion und die Spindetektion des polarisierten Stromes vorgesehen sind. Die Leitfähigkeit hängt von der Spinorientierung ab und kann über die Steuerspannung kontrolliert werden. In Abbildung 10 ist eine spin-LED dargestellt; das emittierte Licht ist circular polarisiert, wenn spinpolarisierte Elektronen in den Halbleiter injiziert werden.

3. Magnetische Materialien

Nach den kurzen Erläuterungen der relevanten Magnetwiderstandseffekte wenden wir uns nun den magnetischen Materialien zu: halbmetallische Ferromagnete, Verbindungen, die einen CMR-Effekt zeigen, und ferromagnetische Halbleiter.

3.1. Normale ferromagnetische Metalle

Die meisten ferromagnetischen Materialien sind Metalle. Ferromagnetische Übergangsmetalle sind Eisen, Cobalt und Nickel. Alle drei Elemente weisen hohe Curie-Temperaturen auf (Fe: $T_C = 1039$ K, Co: $T_C = 1394$ K, Ni: $T_C = 633$ K), sind aber natürlich keine halbmetallischen Ferromagnete. Das Seltenerdmetall Gd ($T_C = 288$ K) ist ferromagnetisch, wie auch Dy und Tb und viele magnetische Legierungen und Verbindungen. Im Allgemeinen sind halbmetallische Ferromagnete wegen ihrer besonderen elektronischen Struktur selten.

Wie aus Abbildung 11, rechts, ersichtlich, weisen normale Metalle wie Kupfer keine Unterschiede in den Zustandsdichten der Majoritäts- und Minoritätselektronen auf, sodass diese eigentlich nicht unterscheidbar sind. Die Bänder der Valenzelektronen der Übergangsmetalle – die s-, p- und d-Elektronen – überlappen aufgrund unterschiedlicher Banddispersion. Für ein ferromagnetisches Metall erhält man eine

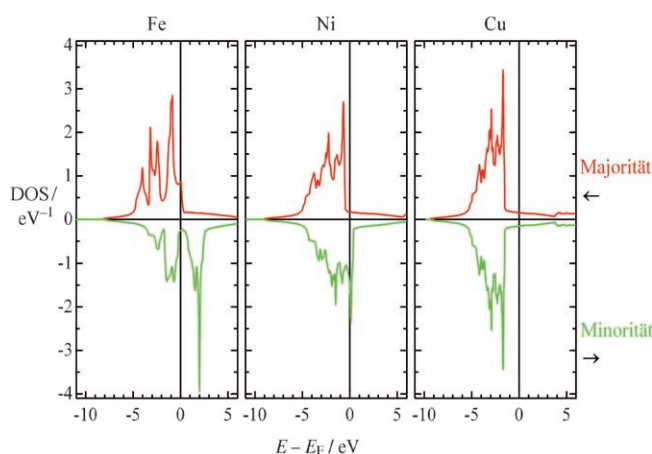


Abbildung 11. Spinpolarisierte Zustandsdichten von ferromagnetischem Eisen (bcc) und Nickel (fcc) verglichen mit der eines paramagnetischen Metalls (Kupfer).

spinpolarisierte elektronische Struktur, und die Majoritäts- und Minoritätszustandsdichten unterscheiden sich (Abbildung 11, Mitte). Das Nickel-3d-Band ist vollständig polarisiert, und das Majoritätsband ist mit fünf Elektronen komplett besetzt. Die Fermi-Energie schneidet das 4s-Majoritätsband, das nahezu unpolarisiert ist und zu einer endlichen Zustandsdichte in beiden Spinrichtungen bei E_F führt. Die Differenz in den Zustandsdichten um die Fermi-Energie führt zu unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten für die Majoritätselektronen und die Minoritätselektronen, woraus sich ein spinpolarisierter Strom ergibt. Die 4s-Elektronen transportieren allerdings den Hauptteil des Majoritätsstroms. Solche Materialien mit gefüllten d-Majoritätsbändern werden als starke Ferromagnete bezeichnet (Beispiele sind Co, Ni und ihre Legierungen).^[48]

Im Eisen ändert sich die Situation (Abbildung 11, links), und die d-Elektronen sind in beiden Spinrichtungen für die Leitfähigkeit verantwortlich. Solche Materialien mit nur partiell gefüllten d-Majoritätsbändern, die für den Stromtransport verantwortlich sind, werden als schwache Ferromagnete bezeichnet (Beispiele sind Fe sowie Fe-V- oder Fe-Cr-Legierungen). Es sei darauf hingewiesen, dass die Begriffe „starker“ und „schwacher“ Ferromagnetismus nicht einfach mit der Größe des magnetischen Momentes (das im Eisen tatsächlich höher ist als im Nickel) in Beziehung gesetzt werden können. Eisen weist, wie gut zu sehen ist, ein Minimum in der Minoritätszustandsdichte bei E_F auf, allerdings ist die Minoritätszustandsdichte wegen der Hybridisierung der 3d- mit den 4s-Bändern nicht verschwindend.

Um zu erreichen, dass sich nur entweder Minoritäts- oder Majoritätszustände an E_F befinden, müssen die 3d- und 4s-Bänder der ferromagnetischen Übergangsmetalle umgeordnet werden. Wie in Abbildung 2 umrissen, muss sich in der Zustandsdichte (density of states, DOS) bei der Fermi-Energie eine echte Bandlücke befinden, damit die Verbindung ein halbmetallischer Ferromagnet ist. Das Auftreten von Bandlücken in der Gesamtbandstruktur eines Elementes oder einer Verbindung ist daher Voraussetzung für das Design von halbmetallischen Ferromagneten.

Es gibt zwei Wege, um in ferromagnetischen Verbindungen Bandlücken in der elektronischen Struktur zu bilden: In ionischen halbmetallischen Ferromagneten wird das 4s-Band über die Fermi-Energie geschoben oder die Fermi-Energie unter das 4s-Band gedrückt; alternativ entstehen Bandlücken durch kovalente Bindungen. Kovalente intermetallische Verbindungen weisen eine Bandlücke durch Hybridisierung zwischen Elektronen an verschiedenen Atomen auf, und die Trennung von bindenden und antibindenden Zuständen führt zur Bildung einer Bandlücke. Daher können nicht die reinen Übergangsmetallelemente und Legierungen, sondern nur Verbindungen eine halbmetallisch-ferromagnetische elektronische Struktur aufweisen. Einige der halbmetallischen Ferromagnete sind stöchiometrische Verbindungen, andere, wie die Perowskit-Manganite, sind feste Lösungen.

Es wird darauf hingewiesen, dass es keine Beziehung zwischen einem Halbmetall (semimetal) und einem halbmetallischen Ferromagneten (half-metal) gibt. Halbmetalle (semimetals) wie Bismut und Graphit zeigen eine elektronische Struktur, in der aufgrund einer kleinen Überlappung zwi-

schen Valenz- und Leitungsband kleine, gleich große Zahlen von Elektronen und Löchern auftreten (0.01 pro Atom). Daher ist das Leitungsband (stark richtungsabhängig) geringfügig besetzt und das Valenzband teilweise unbesetzt, woraus sich eine Anisotropie in der Leitfähigkeit ergibt. Ein halbmagnetischer Ferromagnet verhält sich hingegen als Metall in einer Spinrichtung und als Halbleiter in der anderen.

3.2. Die Slater-Pauling-Regel

Slater^[49] und Pauling^[50] fanden unabhängig voneinander, dass man das magnetische Moment m der 3d-Elemente und ihrer binären Legierungen anhand der mittleren Zahl der Valenzelektronen (n_V) pro Atom abschätzen kann. Abhängig von $m(n_V)$ teilt man die Materialien in zwei Bereiche auf: Der erste Bereich der Slater-Pauling-Kurve ist der Bereich der hohen Valenzelektronenkonzentrationen, die Region des itineranten Magnetismus ($n_V \geq 8$). Hier findet man meist die Systeme mit dichtesten Kugelpackungen: fcc, hcp. Der zweite Bereich (meist bcc oder abgeleitete Kristallstrukturen) ist derjenige des lokalisierten Magnetismus ($n_V \leq 8$). Fe befindet sich im Grenzbereich zum lokalisierten Magnetismus. Nach Kübler wird die sich ergebende Kurve, bei der m gegen die durchschnittliche Valenzelektronenzahl pro Atom $m(n_V)$ aufgetragen ist, als Slater-Pauling-Kurve bezeichnet.^[48] Abbildung 12 zeigt die Slater-Pauling-Kurve für Übergangsmetalle und einige Legierungen. Die Heusler-Verbindung Co_2MnSi und die C1_b -Verbindung NiMnSb wurden zum Vergleich eingezeichnet.

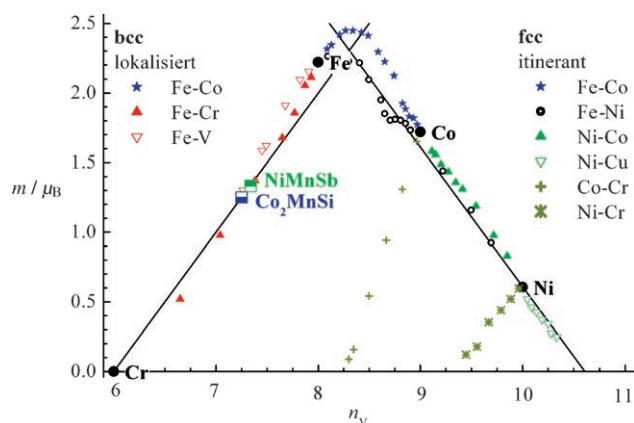


Abbildung 12. Slater-Pauling-Kurve für 3d-Übergangsmetalle und ihre Legierungen. NiMnSb und Co_2MnSi sind zum Vergleich eingezeichnet. m = magnetisches Moment pro Atom; n_V = Valenzelektronen pro Atom.

Mithilfe der Definition des magnetischen Moments ($m = n_\uparrow - n_\downarrow$, in Vielfachen des Bohrschen Magnetons μ_B) und der Zahl der Valenzelektronen ($n_V = n_\uparrow + n_\downarrow$) ist es leicht zu zeigen, dass für den itineranten Teil die Slater-Pauling-Regel durch Gleichung (5) gegeben ist. Für gefüllte Majoritätsbän-

$$m = 2n_\uparrow - n_V = 2(n_{d\uparrow} + n_{sp\uparrow}) - n_V \quad (5)$$

der der d-Elektronen (wie in Ni, siehe Abbildung 11, Mitte) beträgt $n_{d\uparrow} = 5$, woraus sich Gleichung (6) ergibt.

$$m = 10 - n_V + 2n_{sp\uparrow} \quad (6)$$

Slater und Pauling fanden, dass die Zahl der besetzten sp-Zustände annähernd $n_{sp} = 2n_{sp\uparrow} \approx 0.6$ beträgt, wenn diese Elektronen nicht polarisiert sind. Dies erklärt den itineranten Teil der Kurve und die Tatsache, dass das magnetische Moment von Ni in den Legierungen annähernd $0.6\mu_B$ ist. Einige Legierungen scheinen nicht der erwarteten Kurve (Co-Cr und Ni-Cr in Abbildung 12) zu folgen. Malozemoff et al. demonstrierten, dass der Teil der Kurve für hohe Valenzelektronenkonzentrationen so verallgemeinert werden kann, dass die oben erwähnten Legierungen einer ähnlichen Regel folgen^[51] und er damit sogar für Legierungen zwischen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen (Al, Si, Ga etc.) gilt. In all diesen Fällen ist das magnetische Moment proportional zur durchschnittlichen magnetischen Valenz z_M und gegeben durch $m = z_M + 2n_{sp\uparrow}$ (Details siehe Lit. [48]).

Für diesen Aufsatz ist der zweite Teil der Slater-Pauling-Kurve, der lokalisierte Teil, der auch für Eisen und die Legierungen mit bcc-Struktur gilt, von größerem Interesse. Für diesen ergibt sich, wiederum in Vielfachen von μ_B , Gleichung (7). Das Minimum in der Minoritätszustandsdichte

$$m = n_V - 2n_\downarrow \quad (7)$$

(siehe Fe in Abbildung 11, links) erzwingt es, dass die Zahl der Elektronen im d-Minoritätsband annähernd drei beträgt. Vernachlässigt man die s- und p-Elektronen, ergibt sich das magnetische Moment für den lokalisierten Teil der Slater-Pauling-Kurve nach Gleichung (8), d.h., das durchschnittli-

$$m \approx n_V - 6 \quad (8)$$

che magnetische Moment pro Atom ist einfach durch die durchschnittliche Valenzelektronenzahl minus sechs gegeben.

Halbmagnetische Ferromagnete haben per Definition eine Bandlücke in der Minoritätszustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie. Die Existenz einer Bandlücke erfordert, dass die Zahl der besetzten Minoritätszustände eine ganze Zahl ist. Dies ist genau dann der Fall, wenn $m_{(\text{HMF})} = n_V - 6$ gilt.^[48,52] Diese Regel kann zu nicht ganzzahligen Momenten führen, wenn die Valenzelektronenzahl nicht ganzzahlig ist. Für geordnete Verbindungen ist es daher praktischer, die Gesamtvalenzelektronenzahl pro Formeleinheit in Betracht zu ziehen.

Für C1_b -Verbindungen mit drei Atomen pro Formeleinheit erwartet man die Valenzelektronenregel (9). Für Heus-

$$M_{\text{C1b}} = N_V - 18. \quad (9)$$

ler-Verbindungen mit vier Atomen in der Formeleinheit ergibt sich Gleichung (10), wobei das magnetische Moment

$$M_{\text{L21}} = N_V - 24 \quad (10)$$

pro Formeleinheit in μ_B ausgedrückt wird. N_V ist die Gesamtvalenzelektronenzahl pro Formeleinheit.

Prominente Ausnahmen von dieser Regel sind die konventionellen Halbleiter sowie halbmimetische Ferromagnete auf Zinkblendebasis, die der Achtelektronenregel folgen. Eine eher chemische Interpretation ist allerdings auch für die $C1_b$ -Verbindungen (18-Elektronenregel, wie auch in Übergangsmetallkomplexen) und Heusler-Verbindungen (24-Elektronenregel, siehe Abschnitt 3.3.2) möglich. Andere Legierungen erfüllen häufig nicht die Symmetriebedingungen und damit die Voraussetzung für die Slater-Pauling-Regel.

Es sei angemerkt, dass vollkommen ungeordnete $L2_1$ -Heusler-Verbindungen eine bcc-artige $A2$ -Struktur aufweisen. Daher könnte man erwarten, dass sich auch ungeordnete Heusler-Legierungen wie andere Legierungen verhalten und auf dem lokalisierten Teil der Slater-Pauling-Kurve befinden. Dies unterscheidet die Heusler-Verbindungen von fast allen anderen Verbindungen, über die wir in diesem Aufsatz berichten und die vielleicht eine lineare Abhängigkeit zwischen den magnetischen Momenten und der Valenzelektronenkonzentration, aber eine unterschiedliche Symmetrie der Kristallstruktur aufweisen.

3.3. Halbmimetische Ferromagnete

Die Abhängigkeit der Spinpolarisation von der Temperatur in halbmimetischen Ferromagneten wurde erst kürzlich theoretisch^[53,54] und experimentell untersucht.^[55] Während die Magnetisierung eines normalen Ferromagneten relativ unabhängig von der Temperatur ist (sofern er eine hohe Curie-Temperatur hat), kann es in halbmimetischen Ferromagneten bei endlichen Temperaturen leicht zu Zuständen in der Bandlücke kommen. Eine Reduktion der Spinpolarisation kann sich durch (kristallographische) Unordnung, Grenzflächen und Oberflächen ergeben. Diese Befunde sind für Raumtemperaturanwendungen von halbmimetischen Ferromagneten wichtig: Sehr hohe Curie-Temperaturen und hohe (kristallographische) Ordnung sind Voraussetzung für einen hohen Magnetwiderstand.

3.3.1. Kovalente Halbmimetalle

Eine Möglichkeit zur Erzeugung einer Bandlücke in der Gesamtbandstruktur ist Kovalenz. Silicium ist wegen der starken kovalenten Bindungen zwischen den Siliciumatomen ein Halbleiter; seine elektronische Struktur ist in Abbildung 13 dargestellt. Silicium kristallisiert in der Diamantstruktur, in der jedes Siliciumatom von vier weiteren Siliciumatomen umgeben ist. Jedes Siliciumatom ist sp^3 -hybridisiert, mit vier besetzten bindenden Bändern und einer Bandlücke zwischen den unbesetzten antibindenden Bändern. Andere Halbleiter wie GaAs kristallisieren in der verwandten Zinkblendestruktur. ZnS hat dieselbe Zahl von Valenzelektronen (acht Valenzelektronen oder, wenn die zehn d-Elektronen mit in Betracht gezogen werden, 18 Valenzelektronen) und, in einer ersten Näherung, eine sehr ähnliche Bandstruktur. All diese Halbleiter haben bekanntermaßen eine Bandlücke. Im Fall der Halbleiter ist die

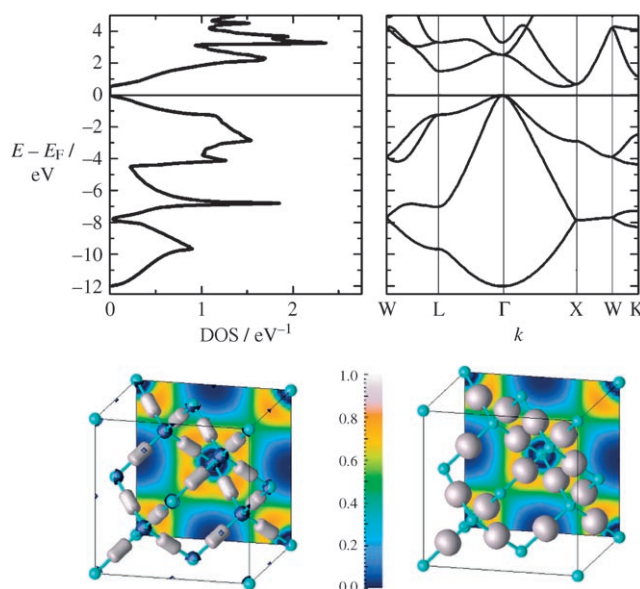


Abbildung 13. Die Bandstruktur und Zustandsdichte von Silicium sind im oberen Teil dargestellt. Der untere Teil zeigt die Ladungsdichte (links) und die Elektronenlokalisierungsfunktion (rechts). k = Elektronenimpuls.

Bandlücke für beide Spinrichtungen identisch und für das Transportverhalten des Materials verantwortlich. In Si ist die Bandlücke (identisch für beide Spins) verantwortlich für das Halbleiterverhalten des Materials. In halbmimetischen Ferromagneten gibt es nur in einer Spinrichtung eine Bandlücke, die von ebenso großer Bedeutung für die Transporteigenschaften ist, weil sie eine Spinumkehr blockiert, da keine „spin down“-Zustände innerhalb der Lücke zur Verfügung stehen.

3.3.2. $C1_b$ - und $L2_1$ -Verbindungen

Halbmimetische Ferromagnete wurden zuerst im Zusammenhang mit der $C1_b$ -Verbindung NiMnSb erwähnt.^[3] Zwei alternative Strukturbeschreibungen der $C1_b$ -Struktur mit der Symmetrie $F\bar{4}3m$ sind möglich (manchmal fälschlich „Halb-Heusler“ genannt). Die übliche Beschreibung ist, dass die $C1_b$ -Verbindung XYZ aus drei sich gegenseitig durchdringenden fcc-Gittern besteht. Geht man von der elektronischen Struktur aus, scheint die Beschreibung der $C1_b$ -Verbindungen als YZ-Zinkblendegitter, gefüllt mit dem X-Ion in den Lücken, am angemessensten zu sein (Abbildung 14).

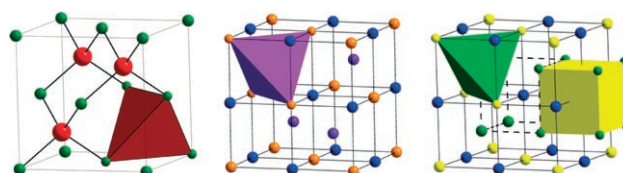


Abbildung 14. Die Struktur von B3 (Zinkblende; links; YZ, Y = rot, Z = grün) sowie der $C1_b$ - (Mitte; XYZ, X = violett, Y = blau, Z = orange) und $L2_1$ - (Heusler-)Verbindung (rechts; X_2YZ , X = grün, Y = blau, Z = gelb).

1984 fand Kübler, dass die Slater-Pauling-Regel für die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der $C1_b$ - und $L2_1$ -Verbindungen hilfreich ist.^[48,56] Als ein Beispiel für eine halbmagnetisch-ferromagnetische $C1_b$ -Verbindung ist die elektronische Struktur von NiMnSb in Abbildung 15 darge-

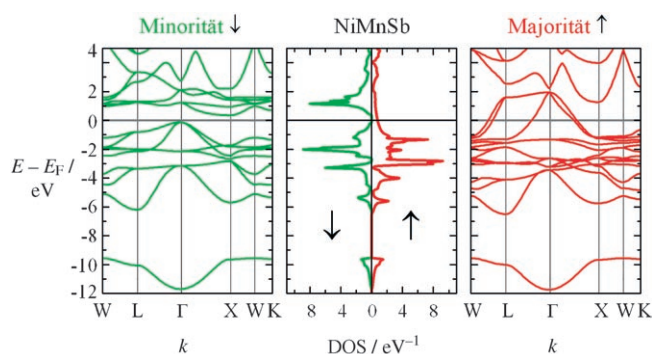


Abbildung 15. Spinpolarisierte Bandstruktur und Zustandsdichten von NiMnSb.

stellt. Whangbo et al.^[57] untersuchten zahlreiche XYZ-Verbindungen und beschrieben sie als mit X^{n+} -Ionen gefüllte Zinkblendegitter $[YZ]^{n-}$, wobei die Zahl der Valenzelektronen mit der Zinkblende-Einheit YZ^{n-} assoziiert ist: $18 (d^{10} + s^2 + p^6)$. 18-Elektronenverbindungen sind daher nichtmagnetisch und halbleitend. Der Prototyp für die nicht ferromagnetische Verbindung ist CoTiSb.^[58,59] In Lit. [60] hat Galanakis die 18-Valenzelektronenregel für $C1_b$ -Verbindungen (drei Atome pro Formeleinheit) auf eine formale Basis gestellt. Galanakis diskutiert die grundlegenden elektronischen und magnetischen Eigenschaften von halbmagnetisch-ferromagnetischen Verbindungen durch die Analyse zahlreicher Ab-initio-Rechnungen von Bandstrukturen. Der Ursprung der Bandlücke in den $C1_b$ - und den Heusler-Verbindungen rührt von der d-d-Hybridisierung her. Für beide Verbindungsfamilien ist das magnetische Gesamtmoment proportional zur Zahl der Valenzelektronen und kann durch die Slater-Pauling-Regel beschrieben werden, wodurch sich neue Möglichkeiten zum Design halbmagnetisch-ferromagnetischer Verbindungen mit gewünschten magnetischen Eigenschaften eröffnen. Dieses Verhalten wird durch die Tatsache bestimmt, dass die Menge der Minoritätsvalenzelektronen pro Elementarzelle ganzzahlig ist; bei den $C1_b$ -Verbindungen ergibt sie sich aus der Zahl der besetzten Minoritätsvalenzbänder, die neun Bändern entspricht, die 18 Elektronen enthalten. Die Zahl der magnetischen $C1_b$ -Verbindungen ist wesentlich kleiner als die Zahl der Heusler-Verbindungen. Viele der magnetischen und halbmagnetisch-ferromagnetischen $C1_b$ -Verbindungen sind Mangan- oder Seltenerdverbindungen.^[61] Dies ist nicht zufällig, denn wie von Kübler et al. beschrieben,^[62] müssen die Eigenschaften von Mn auf der Y-Position in den Heusler-Verbindungen berücksichtigt werden. Mn auf der Y-Position hat die Tendenz zu einem hochlokalisierten Moment. Unter Annahme einer reinen Mn^{3+} -Konfiguration hätten die meisten der $C1_b$ -Verbindungen ein magnetisches Moment von $4\mu_B$, in der Realität ist das Moment allerdings meist kleiner. Seltenerdmetalle (RE) in

$C1_b$ -Verbindungen (zum Beispiel RENiSb oder REAuSn) weisen eine Ladung von +3 und ein magnetisches Moment auf, das mit den lokalisierten f-Zuständen korreliert.^[63]

Heusler-Verbindungen haben die chemische Formel X_2YZ ; X und Y sind dabei Übergangsmetalle, und Z ist ein Hauptgruppenelement.^[64,65] Geordnete Heusler-Verbindungen kristallisieren in der $L2_1$ -Struktur ($Fm\bar{3}m$).^[66] Die zusätzlichen X-Atome füllen die zweite Hälfte der Tetraederlücken in der XYZ-Struktur, was die Symmetrie der Kristallstruktur stark ändert. Die beiden X-Atome besetzen Positionen mit T_d -Symmetrie, und die Y- und Z-Atome besetzen Positionen mit O_h -Symmetrie.

Zusätzlich zum lokalisierten Moment der Y-Atome auf den kubischen Positionen tritt eine Wechselwirkung der X-Atome auf den Tetraederpositionen miteinander auf (sie bilden ein einfach kubisches Untergitter), was zu einer zusätzlichen itineranten magnetischen Wechselwirkung zwischen den X-Atomen führen kann. Das resultierende magnetische Gesamtmoment muss allerdings wieder der Slater-Pauling-Regel entsprechen. Im Fall von vier Atomen pro Formeleinheit wie in den Heusler-Verbindungen muss 24 (sechsmal die Zahl der Atome) von der Zahl N_V der Valenzelektronen (s,d-Elektronen für Übergangsmetalle und s,p-Elektronen für Hauptgruppenelemente) subtrahiert werden, um das magnetische Moment pro Formeleinheit zu berechnen, d.h. $M_{HMF} = N_V - 24$. Diese Regel gilt strikt für halbmagnetische Ferromagnete.^[67,68] $C1_b$ -Verbindungen zeigen meistens nur lokalisierte Momente auf der Y-Position; dagegen ist die magnetische Wechselwirkung in Heusler-Verbindungen durch die zusätzlichen X-Atome komplizierter, woraus die zusätzliche magnetische Wechselwirkung resultiert. Aus diesem Grund (die X-X-Wechselwirkung führt zu einem zweiten magnetischen Untergitter) gibt es mehr $L2_1$ - als $C1_b$ -Verbindungen, und auch die Wahrscheinlichkeit, unter den $L2_1$ -Verbindungen einen halbmagnetischen Ferromagneten zu finden, ist größer.

Abbildung 16 zeigt das Slater-Pauling-Verhalten von ausgewählten Heusler-Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen auf der X- und Y-Position.^[67] Die magnetischen Mo-

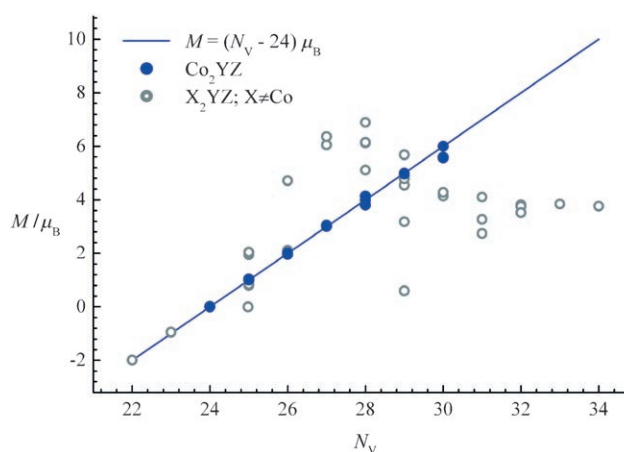


Abbildung 16. Valenzelektronenregel für Heusler-Verbindungen. Aufgetragen ist das magnetische Moment M pro Formeleinheit gegen die Zahl der Valenzelektronen N_V pro Formeleinheit.

mente ergeben sich aus Dichtefunktionalrechnungen mit voll kristallsymmetrischem Potential und Gradientenkorrektur. Es zeigt sich, dass die Co_2YZ -basierten Verbindungen strikt der Slater-Pauling-Regel folgen, während andere X_2YZ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Ni}$ oder Cu) vom ganzzahligen Moment abweichen. Im Fall dieser Verbindungen handelt es sich daher nicht um halbmagnetische Ferromagnete, wie auch aus den Berechnungen der Bandstrukturen hervorgegangen ist.

Die graphische Darstellung der Curie-Temperaturen bekannter, 3d-Metall-basierter Heusler-Verbindungen in Abhängigkeit von ihrem magnetischen Moment lässt eine lineare Abhängigkeit vermuten (z.B. die Co-basierten halbmagnetisch-ferromagnetischen Heusler-Verbindungen; Abbildung 17^[67]). Nach dieser Darstellung hätten die halbme-

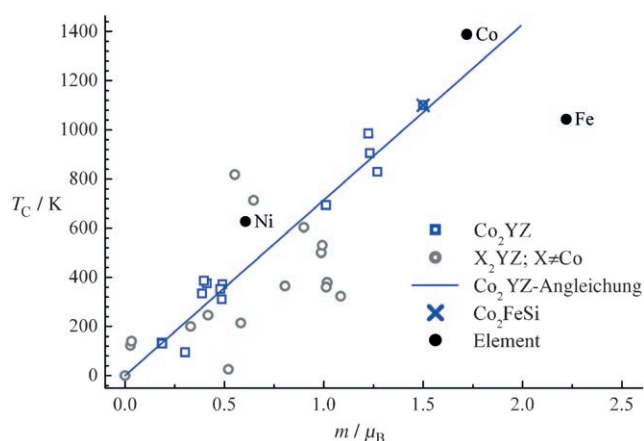


Abbildung 17. Curie-Temperaturen T_C bekannter X_2YZ -Heusler-Verbindungen und der Elemente Fe, Ni, Co gegen die magnetischen Momente m pro Atom. Die durchgezogene Linie ist eine Angleichung der gemessenen T_C -Werte gegen die Valenzelektronenkonzentration der Co-basierten Verbindungen (Daten von Lit. [71, 72]).

tallisch-ferromagnetischen Heusler-Verbindungen mit dem höchsten magnetischen Moment oder äquivalent die mit der höchsten Valenzelektronenkonzentration auch die höchste Curie-Temperatur T_C . Durch Extrapolation einer linearen Abhängigkeit lässt sich für Verbindungen mit $6\mu_B$, also mit 30 Valenzelektronen pro Formeleinheit, ein T_C -Wert von über 1100 K abschätzen.^[52, 69, 70] Die Co-basierten Verbindungen zeigen die höchsten Curie-Temperaturen und die höchsten magnetischen Momente.

3.3.3. Ionische halbmagnetische Ferromagnete

Verbindungen mit kleinen Bandbreiten – also ionische Verbindungen – bieten eine weitere Möglichkeit, eine Bandlücke in der Gesamtbandstruktur eines Festkörpers zu erreichen. Kleine Bandbreiten werden in hochkorrelierten Oxiden und in anderen korrelierten ionischen Verbindungen gefunden. Die meisten Übergangsmetalloxide sind Isolatoren oder Halbleiter. Damit die Verbindungen metallisch werden, muss die Substitution eines der Elemente möglich sein. Die Bandbreite der Sulfide ist im Allgemeinen größer, weshalb halbmagnetisch-ferromagnetische Sulfide selten sind. Ein

Beispiel für ein ionisches Sulfid ist $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$. CoS_2 kristallisiert in der Pyrit-Struktur und ist ein nahezu halbmagnetischer Ferromagnet.^[73, 74] Halbmagnetischer Ferromagnetismus ist in der festen Lösung $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ^[75] stabil und hat so erneut Interesse an diesem System geweckt (Abbildung 18).^[76] Die Anwendung als Spininjektor ist allerdings wegen der niedrigen Curie-Temperatur von $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ unwahrscheinlich.^[76]

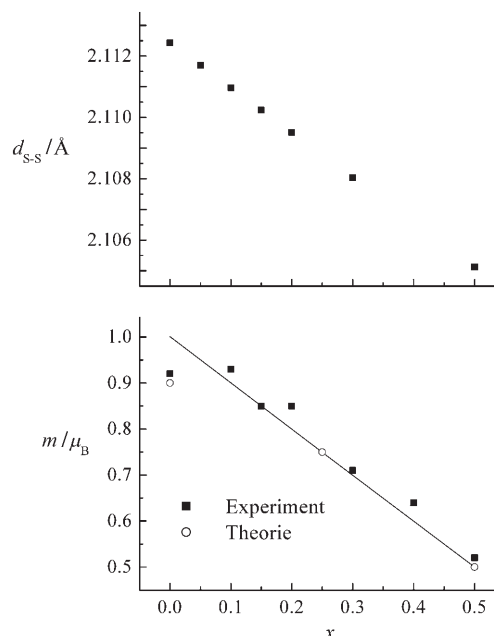


Abbildung 18. Halbmagnetisch-ferromagnetisches Verhalten in $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$: Das obere Bild zeigt den Schwefel-Schwefel-Abstand in Abhängigkeit von x . Der S-S-Abstand stellt sicher, dass die Minoritätszustände, die antibindenden S-S-Charakter haben, trotz Variation von x unbesetzt bleiben und das System stabil halbmagnetisch-ferromagnetisch bleibt. Das untere Bild zeigt das gemessene und berechnete magnetische Moment m in Abhängigkeit von x . Linie: Slater-Pauling-Regel.

Die Perowskit-Manganite sind ein prominentes Beispiel für ionische halbmagnetische Ferromagnete.^[77] Die Kristallstruktur dieser Verbindungen ist in Abbildung 19 dargestellt. Stöchiometrische Manganite sind Halbleiter und oft antifer-

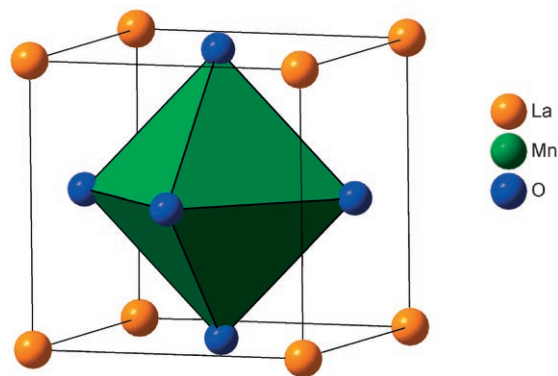


Abbildung 19. Struktur des Perowskits LaMnO_3 .

romagnetisch. Durch Substitution werden sie halbmagnetisch-ferromagnetisch. Metallische Manganite zeigen einen CMR-Effekt um den ferromagnetischen Übergang, wie in Abbildung 20 gezeigt.

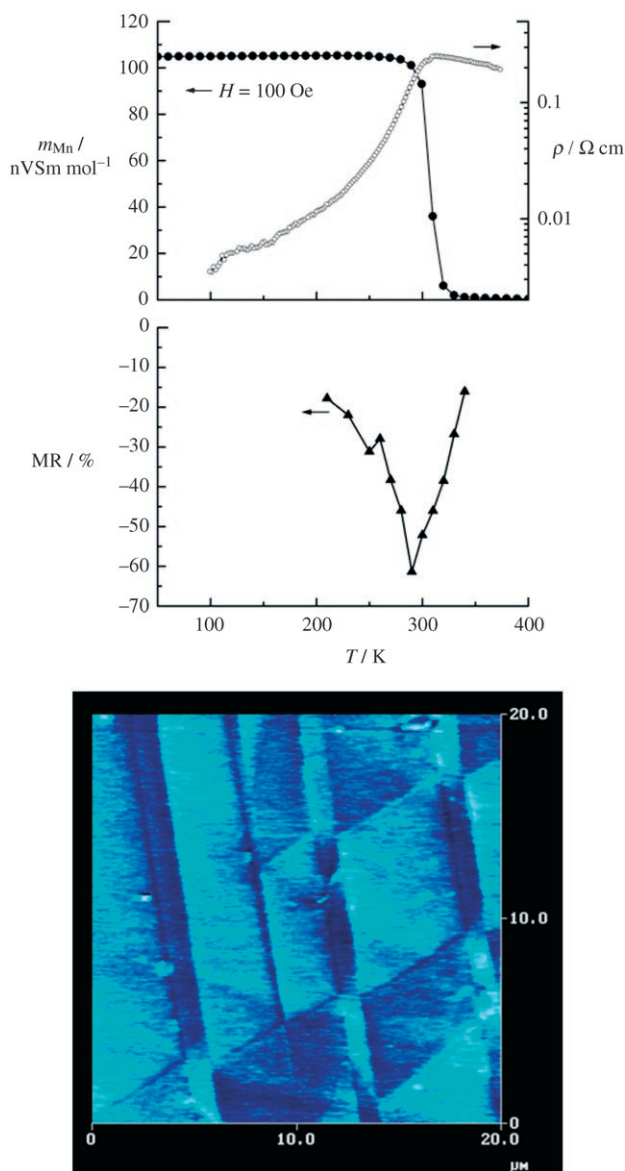


Abbildung 20. Physikalische Eigenschaften eines $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_{2.98}$ -Einkristalls: magnetisches Moment m , spezifischer Widerstand ρ und Magnetwiderstand MR.^[78] Unten: Magnetkraftmikroskopie (MFM)-Aufnahme der mikromagnetischen Strukturen der (211)-Oberfläche.

3.3.4. Ferromagnetische Halbleiter

Der nächste Schritt ist das Design ferromagnetischer Halbleiter mit Curie-Temperaturen über Raumtemperatur. Hier wurden bereits viele Versuche unternommen, denn bis vor wenigen Jahren waren keine ferromagnetischen Halbleiter mit Curie-Temperaturen höher als Raumtemperatur bekannt. Der Vorteil von ferromagnetischen Halbleitern als

mögliche Quelle für spinpolarisierte Elektronen ist ihre einfache Integration in Halbleiter-Bauteile. Aus diesem Grund haben Physiker künstliche ferromagnetische Halbleiter durch Dotierung von Halbleitern mit wenigen Prozent von magnetischen „Verunreinigungen“ als dünne Filme hergestellt.

In diesem Aufsatz wird zwischen den oben beschriebenen dotierten Halbleitern – den so genannten verdünnten Halbleitern (diluted magnetic semiconductors, DMS) – und den „normalen magnetischen Halbleitern“ (concentrated magnetic semiconductors, CMS), z. B. CrAs ,^[40] unterschieden. Die Einführung eines lokalen ferromagnetischen Momentes über die Dotierung von Mangan in eine diamagnetische Matrix eines Halbleiters, z. B. GaAs, führt zu einem verdünnten Halbleiter. Auf diese Weise werden halbleitende Eigenschaften mit ferromagnetischen Eigenschaften kombiniert. Da keine Schottky-Barriere existiert, ist die Injektion von spinpolarisierten Elektronen aus dem ferromagnetischen Halbleiter in den nichtmagnetischen Halbleiter leichter als aus einem ferromagnetischen Metall oder Halbmetall. Die Synthese verdünnter magnetischer Halbleiter vom (III,Mn)V-Typ,^[41,79,80] z. B. einer $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ -„Legierung“ und $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ -Heterostrukturen,^[81] war die Grundlage für den technologischen Durchbruch bei der Herstellung von ferromagnetischen Halbleitern mit hohen Curie-Temperaturen. Mit einer DMS-Funktionseinheit konnte ein Magnetwiderstand von 290 % bei 0.39 K bei einer Spannung von nahezu null gemessen werden.^[82]

Ein aus materialwissenschaftlicher Sicht wichtiger Befund wurde bei einem nicht im Gleichgewicht befindlichen Mehrphasensystem von Übergangsmetallpniktiden erhalten. Bei Abscheidung von 3 nm großen MnSb-Inseln auf einer GaAs-Matrix wurde ein Material hergestellt, dessen Magnetisierung sich leicht umkehren lässt und das bei Raumtemperatur ein Magnetwiderstandsverhältnis von 880 % in einem Magnetfeld von 1 T und 320 000 % in einem Feld von 2 T aufweist.^[83]

4. CMR-Materialien

Im folgenden Abschnitt präsentieren wir weitere Materialien und ihre Eigenschaften, die für Spintronikanwendungen interessant sein können, nämlich Materialien mit einem kolossalen Magnetwiderstand (CMR).

4.1. Perowskit-Manganite

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, sind die Manganite die prominentesten CMR-Vertreter. Manganoxide mit Perowskitstruktur sind seit 1950 durch die ersten Arbeiten von Jonker und van Santen über die enge Korrelation zwischen Magnetismus und elektrischem Transport bekannt.^[84] Schon damals wurde festgestellt, dass sich in dem Bereich des Phasendiagramms, wo in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ $x = 0.3$ wird, die Verbindung ferromagnetisch ordnet und gleichzeitig die Ableitung der Widerstandskurve das Vorzeichen wechselt, ein Hinweis auf einen Übergang von Halbleiter (negative Steigung) zu Metall (positive Steigung bei $T < T_c$). Dieser Einfluss der magnetischen Ordnung auf die Transporteigen-

schaften wurde zuerst von Zener durch den Doppelaustausch-Mechanismus (Double-Exchange-, DEX-Mechanismus) erklärt,^[85] bei dem die Elektronen von einem e_g -Zustand des Mn^{3+} -Ions über ein Sauerstoffatom zu einem leeren e_g -Zustand eines benachbarten Mn^{4+} -Ions hüpfen, wobei sie ihren Spin aufgrund der intra-atomaren Hundschen Regel beibehalten. Die Ausrichtung benachbarter Spins im ferromagnetischen Zustand wird durch die e_g -Zustände erleichtert. Dies ist der Grund, warum für $x = 0.3$ der Übergang vom Isolator zum Metall dem Übergang vom paramagnetischen zum ferromagnetischen Zustand folgt.

In den 1950ern wurden Details des DEX-Mechanismus durch Anderson und Hasegawa^[86] sowie durch de Gennes^[87] untersucht. Goodenough untersuchte den Einfluss der Hybridisierung von Mn(d)- mit O(p)-Orbitalen auf die Natur des magnetischen Austauschs und stellte das Phasendiagramm für $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Erdalkalimetall) auf.^[88] Neutronenbeugungsuntersuchungen von Wollan und Koehler waren bahnbrechend sowohl im Hinblick auf die Bestimmung der verschiedenen magnetischen Strukturen von $La_{1-x}A_xMnO_3$ als auch für die Verwendung von Neutronen als Sonden für den Magnetismus in der kondensierten Materie.^[89] Schon 1970 entdeckten Searle und Wang, dass Magnetfelder den Verlauf der Widerstands-Temperatur-Kurve in diesen Perowskiten signifikant verändern, bei einer gleichzeitigen Verschiebung des Übergangs zu höheren Temperaturen und einer Verringerung des Widerstands, was zu einem relativ großen Magnetwiderstand führt.^[90] Dank der Entdeckung des sehr großen Magnetwiderstands (nun als „colossal“ bezeichnet) in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ nahe bei $x = 0.3$ in Volumenproben^[8] und in dünnen Filmen^[9] wurde den Mangan-Perowskiten große Aufmerksamkeit zuteil, besonders im Hinblick auf die Ladungs-, Spin- und Gitterfreiheitsgrade und ihre wechselseitigen Beziehungen. Die meisten Manganite haben Curie-Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur, während einige stark dotierte Manganite Ferromagnete mit $T_C \geq 350$ K sind. Optimal dotiertes ferromagnetisches $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ hat eine Curie-Temperatur von 390 K und eine rhomboedrisch verzerrte Perowskitstruktur. Die Berechnung der elektronischen Struktur von $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ^[91] und ähnlicher Manganite $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ^[92] ergibt eine Fermi-Energie etwas oberhalb der Unterkante des t_{2g} -Bandes, und das gemessene ferromagnetische Moment ist nur geringfügig kleiner als das berechnete von $3.7\mu_B$, das für einen halbmetallischen Ferromagneten erwartet wird. Coey führte daher so genannte halbmetallische Typ-IIIA-Ferromagnete ein,^[34] unter der Annahme, dass $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ bei E_F zwar eine Zustandsdichte in beiden Spinrichtungen, aber unterschiedliche Beweglichkeiten der Elektronen für die beiden Spinrichtungen aufweist.^[34] Heute ist allerdings allgemein anerkannt, dass die Manganite bei tiefen Temperaturen eine halbmetallisch-ferromagnetische elektronische Struktur aufweisen.^[93,94] Es gibt mehrere Methoden zur Messung der Spinpolarisation. Ein Magnetwiderstandsverhältnis von 1800 % bei 4 K, gemessen in dem Tunnелеlement $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/SrTiO_3/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$, entspricht einer Spinpolarisation von 95 %.^[30] Andreev-Reflexionsuntersuchungen an dem Einkristall $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ergaben 80 % Spinpolarisation.^[95]

Problematisch sind nicht nur die relativ niedrigen Curie-Temperaturen – Manganite lassen sich zudem wegen Unterschieden in den Gitterparametern nur schlecht in mikroelektronische Halbleiterbausteine integrieren. Der CMR in Manganoxiden war Gegenstand zahlreicher Übersichtsartikel.^[10,77,96]

4.2. Ruddlesden-Popper-Verbindungen

Die Schichtstruktur von $LaSr_2Mn_2O_7$ gehört zur gut bekannten Ruddlesden-Popper-Serie, die sich durch die allgemeine Formel $LaO(SrMnO_3)_x$ beschreiben lässt, und ist aus Einzelschichten mit Kochsalzstruktur und dazwischen liegenden Perowskitdoppelschichten aufgebaut (Abbildung 21).^[97] Diese Verbindung, die in der Raumgruppe $I4/$

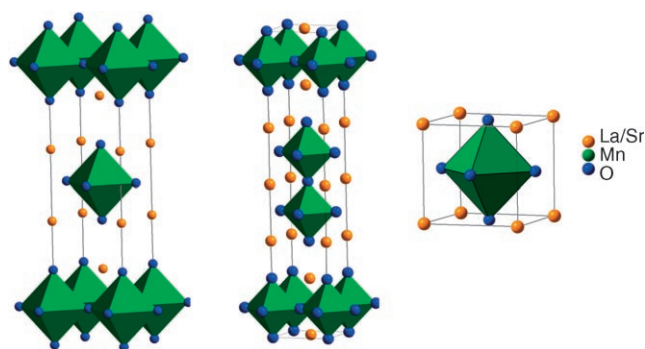


Abbildung 21. Die Struktur von $A_{x+1}B_xX_{3x+1}$ - oder $AX(ABX_3)_x$ -Ruddlesden-Popper-Serien: links für $x = 1$, Mitte für $x = 2$ und rechts für den normalen Perowskit $LaMnO_3$, der $x = \infty$ entspricht.

mmm kristallisiert, ist wie die oben beschriebenen Manganite eng mit den Hochtemperatursupraleitern verwandt.^[98] Wie die oben diskutierten Manganite $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ^[84] ist auch die zweidimensionale Variante $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ seit langem als ein System bekannt,^[99,100] das einen Zener-Doppelaustauschmechanismus zeigt, bei dem Elektronen mit einem „Spingedächtnis“ hüpfen.^[85] Als Ergebnis des Zener-Doppelaustauschmechanismus ist auch der magnetische Übergang von paramagnetisch zu ferromagnetisch (nahe 130 K für $x = 0.2$) mit einem Übergang von einem Halbleiter zu einem Material mit schwach ausgeprägten Metalleigenschaften sowie einem CMR-Effekt im metallischen Bereich bei niedrigen Temperaturen verbunden.^[101,102] Folgende Gemeinsamkeiten dieser Systeme stechen hervor: Ferromagnetismus für $0.1 \leq x \leq 0.5$,^[103] das Fehlen eines ferromagnetischen Übergangs (und damit auch der metallischen Phase), wenn La durch kleinere Lanthanoide ersetzt wird,^[104–107] sowie außergewöhnliche Strukturveränderungen (untersucht für $x = 0.2$), wenn der Metall-Isolator-Übergang überschritten oder ein kleineres Lanthanoid verwendet wird.^[108,109] In den ferromagnetischen Verbindungen $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ liegt der Sättigungswert des magnetischen Moments pro Manganatom normalerweise in der Größenordnung von $3\mu_B$ und ist damit etwas kleiner als das theoretisch erwartete Moment für den reinen Spinwert unter Vernachlässigung des Bahnmoments

$(3.5 + x/2)\mu_B$. Bemerkenswert ist auch das komplexe Transportverhalten der $x=0$ -Verbindung $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, die eine Realraumordnung der Löcher und einen Übergang zum antiferromagnetischen Zustand zeigt.^[110] Des Weiteren wurden bei nichtstöchiometrischen Proben dieser Verbindungsklasse neuartige mikrostrukturelle Merkmale gefunden.^[105,106,111]

Vergleicht man die elektronische Struktur der zweidimensionalen Manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ mit jener der entsprechenden Cuprate La_2CuO_4 , beobachtet man ähnliche Instabilitäten (Van-Hove-Singularitäten nahe E_F , „nesting“ der Fermi-Fläche) des Leitungsbandes sowohl in den Cupraten als auch in den Manganiten.^[112] Im Fall der zweidimensionalen Manganite führt dies dazu, dass diese Verbindungen wegen der spinpolarisierten elektronischen Struktur die Instabilitäten für andere Valenzelektronenzahlen zeigen und daher magnetisch anstatt supraleitend sind. Aus dem Vergleich der Manganite mit den Cupraten erkennt man leicht, dass der wesentliche Unterschied in der elektronischen Struktur von der unterschiedlichen Füllung der d-Orbitale herrührt [$\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ gegenüber $\text{Cu}^{2+} (t_{2g}^6 e_g^3)$]. Manganite und Cuprate zeigen eine starke Bindungswechselwirkung in der Ebene zwischen den Metall- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und den Sauerstoff- p_x, p_y -Orbitalen, was zu dispersiven $d_{x^2-y^2}$ -Bändern führt, deren Bandbreite sogar die Jahn-Teller-Verzerrung verdeckt. Die metallischen t_{2g} -Bänder sind flach und für das lokale magnetische Moment verantwortlich. Im Rahmen eines Zweibändermodells sind diese Bänder neben der Singularität für die außergewöhnlichen Eigenschaften verantwortlich. Eine Van-Hove-Singularität bei der Fermi-Energie findet sich daher auch in $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, ähnlich wie in den Hochtemperatursupraleitern (siehe auch Lit. [112]). Diese Instabilitäten lassen sich anschaulich mithilfe der Fermi-Flächen (dreidimensionale elektronische Struktur für die Fermi-Energie) visualisieren. Mit winkelauflösender Photoemission untersuchten Mannella et al. kürzlich die elektronische Struktur von zweidimensionalen Manganiten und zeigten dabei eine hervorragende Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen.^[113]

4.3. Das Pyrochlor $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

$\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ist eine ferromagnetische Verbindung mit Pyrochlorstruktur. In der Pyrochlorstruktur besetzen die Tl-Atome die A-Position, koordiniert von acht Sauerstoffatomen in einer stark verzerrten kubischen Umgebung, und die Mn-Atome besetzen die oktaedrischen B-Positionen. Die AO_8 -Kuben und die BO_6 -Oktaeder sind verbunden und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Tl ist formal dreiwertig und Mn vierwertig.

Auch ihre elektronische Struktur, die von Singh berechnet wurde,^[114] stützt die hier vorgestellte Sicht über den CMR-Effekt. Man könnte nun annehmen, dass die elektronische Struktur sehr verschieden von jener der gemischtvalenten Mn-Perowskite ist, besonders weil die Mn-O-Mn-Bindungen sehr verschieden sind. Aus der berechneten partiellen, auf die Atome und Orbitale projizierten Zustandsdichte (Abbildung 22) ersieht man, dass Mn^{4+} mit drei d-Elektronen die t_{2g} -Zustände aufgrund einer kompletten Spinpolarisierung voll-

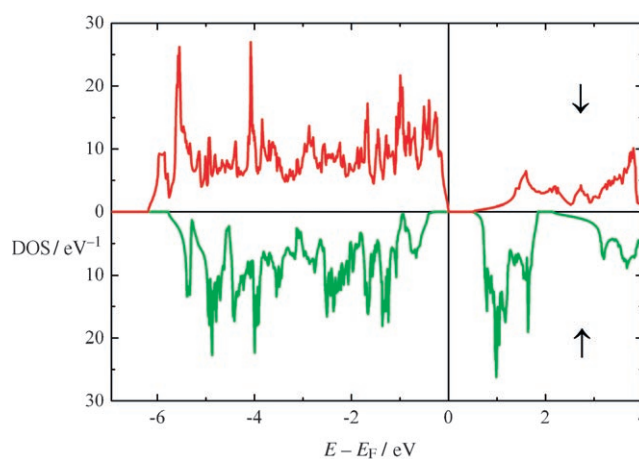


Abbildung 22. Zustandsdichte von $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

ständig füllt. Hier sind die Mn(d)-Zustände nicht sehr dispersiv, da die Pyrochlor-Topologie keine Bindungswechselwirkungen über große Entfernungen ermöglicht. Im Bereich der Fermi-Energie findet man eine geringe Zustandsdichte, die von den bindenden Tl-O-Zuständen herrührt. $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ist ein ferromagnetisches Halbmetall im Sinne eines „semi-metal“ und hat etwa 0.01 Elektronen und Löcher pro Formeleinheit.^[114] Die geringe Zahl von schweren Löchern (große effektive Masse aufgrund einer kleinen positiven Krümmung der unbesetzten Leitungsbänder am Γ -Punkt) an der Kante des schmalen Majoritätsbands mit Mn(t_{2g})-Charakter und eine gleiche Anzahl von Minoritätselektronen in einem breiten Band, das aus Tl(6s)-, O(2p)- und Mn(3d)-Zuständen zusammengesetzt ist, ist die Ursache für das halbmetallische Verhalten. Dies ist für Tl^{3+} -Verbindungen nicht ungewöhnlich: Tl_2O_3 selbst ist ein Halbleiter ohne Bandlücke wegen der Überlappung der leeren Tl(6s)- und Tl(6p)-Zustände mit den gefüllten O(2p)-Zuständen. Auch in den Thalliumcupratsupraleitern sind Tl-Zustände am Leitungsmechanismus beteiligt.^[115]

4.4. Kupferverbindungen

Zeng et al. synthetisierten eine Reihe von Perowskiten mit Kupfer und Mangan, $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$).^[116] Den höchsten Magnetwiderstand mit einem Maximum von -32% fanden sie für $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{4.5}\text{O}_{12}$; für $\text{CaCu}_{2.5}\text{Mn}_{4.5}\text{O}_{12}$ beträgt er -28% bei 4.2 K und 5 T. Allerdings muss der Mechanismus ein anderer als bei den einfachen Manganiten sein, denn hier ist der Magnetwiderstand nicht mit einem Halbleiter-Metall-Übergang verbunden und fällt auch nur langsam mit steigender Temperatur oder x . Der Magnetwiderstand dieser Cuprate reagiert empfindlich auf das Anlegen eines externen Magnetfeldes und hat eine gute Temperaturstabilität.^[116]

1997 wurde in Cr-basierten Chalkogenidspinellen $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ein CMR-Verhältnis von etwa 20 % bei 180 K gefunden.^[15] Dies war die erste Publikation über einen Riesenmagnetwiderstand in Verbindungen, die keine heterovalenten, verzerrungsinduzierenden Kationen, Mangan, Sauer-

stoff oder eine Perowskitstruktur aufwiesen. Diese Verbindung mit CMR-Effekt ist das elektronische Gegenstück des supraleitenden CuRh_2S_4 .^[117]

Die meisten Verbindungen mit Spinellstruktur und CMR-Effekt haben allerdings einen T_C -Wert unterhalb der Raumtemperatur. Die Curie-Temperatur der Halbleiter $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$ ist zwar höher als Raumtemperatur, aber das Material ist nicht luftstabil. Von Interesse sind die festen Lösungen von Mehrkomponentenhalbleitern auf der Basis des ferromagnetischen CuCr_2S_4 ($T_C = 367\text{ K}$): die antiferromagnetischen Verbindungen $\text{Cu}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{In, Ga, Al}$) sowie die Ferrimagneten CoCr_2S_4 und MnCr_2S_4 , die Ferrimagnetismus oberhalb der Raumtemperatur zeigen.^[118] Diese haben zwar einige Eigenschaften der ferromagnetischen Matrix CuCr_2S_4 mit p-Leitfähigkeit beibehalten, allerdings erfüllen sie bei weitem noch nicht die Reinheitsanforderungen für elektronische Materialien.

4.5. Seltenerdverbindungen: GdI_2 , Gd_3S_4 , EuS , EuO

Im Rahmen der Suche nach magnetischen Analoga von hexagonalen Supraleitern wurde GdI_2 systematisch untersucht.^[18] GdI_2 ist eine zweidimensionale d^1 -Verbindung und isostrukturell sowie nominell isoelektronisch zu den Supraleitern 2H-TaS_2 und 2H-NbSe_2 . Seine Kristallstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt. GdI_2 kristallisiert in der hexago-

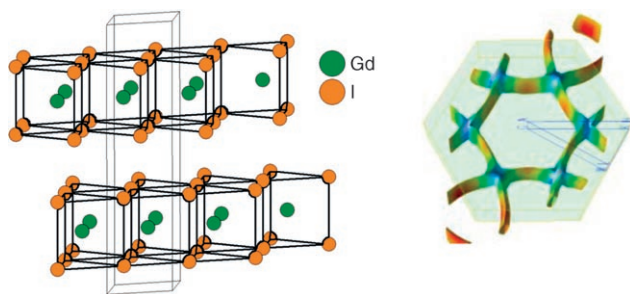


Abbildung 23. Struktur (links) und Fermi-Fläche (rechts) von GdI_2 .

nenalen 2H-MoS_2 -Struktur, bestehend aus einer zweidimensionalen dichten Packung von Metallatomen, die von jeweils einer Iod-Atomschicht umgeben sind, die zusammen eine GdI_2 -Einheit bilden. Die magnetische $4f$ -Schale des Gd^{3+} -Ions ist zur Hälfte gefüllt; außerdem weist die Verbindung ein zusätzliches Elektron auf, das im $\text{Gd}(5d)$ -Leitungsband delokalisiert ist und zur Gd-Gd -Bindung beiträgt. Die spinpolarisierte elektronische Struktur zeigt eine nahezu vollständige Polarisation der $5d_{z^2}$ -Leitungselektronen.^[18] Abbildung 23 zeigt auch die Fermi-Fläche von GdI_2 . Die Verbindung ordnet sich bei etwa 300 K ferromagnetisch an,^[119] wofür das halbgefüllte $4f$ -Band verantwortlich ist. Die Trends, die bei den zweidimensionalen Manganiten und Cupraten gefunden wurden, waren der Grund, auch in dieser Verbindung nach einem kolossalen Magnetwiderstand zu suchen. Tatsächlich zeigt GdI_2 einen CMR-Effekt von signifikanter Größe – annähernd 70% bei 7 T und nahe bei Raumtemperatur (Abbildung 24).^[18]

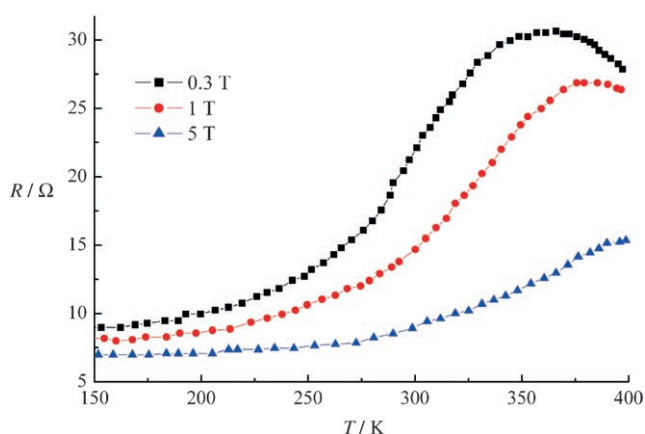


Abbildung 24. Temperatur- und Feldabhängigkeit der Widerstandsmessungen von GdI_2 .

Laut den theoretischen Arbeiten von Eremin et al.^[120] ist der große Magnetwiderstand über eine Spinstreuung im Leitungsband der $5d$ -Elektronen durch die lokalisierten $4f$ -Elektronen zu verstehen. Dies stimmt im weiteren Sinne mit dem Zweibändermodell überein. Kürzlich konnte allerdings mit Bandstrukturrechnungen gezeigt werden, dass sich der Halbleiter-Metall-Übergang um die Curie-Temperatur durch Korrelationen erklären lässt.^[121] Zusätzlich zeigt die elektronische Struktur eine Van-Hove-Singularität etwas unterhalb der Fermi-Energie. Diese führte zur Vorhersage, dass ein erhöhter CMR-Effekt durch Elektronendotierung von GdI_2 zu erreichen sein sollte, z. B. durch Wasserstoffinsertion in GdI_2 .^[18]

Dieser Vorhersage folgend, synthetisierten und untersuchten Ryazanov et al.^[122] eine Reihe von Wasserstoff-dotierten GdI_2H_x -Proben für den Homogenitätsbereich $0 < x < 1$. Erste Untersuchungen der Proben mit $x = 0.28\text{--}0.34$ ergaben, dass die Wasserstoffinsertion in GdI_2 zu einer schrittweisen Unterdrückung der ferromagnetischen Ordnung und der thermisch aktivierten Leitfähigkeit führt.^[120] Das System wechselt vom ferromagnetischen Zustand zu einem spin-glasartigen Zustand bei einem kritischen Wasserstoffgehalt $x \approx 1/3$ (Abbildung 25). Bei Annäherung an $x = 1/3$ beobachtet

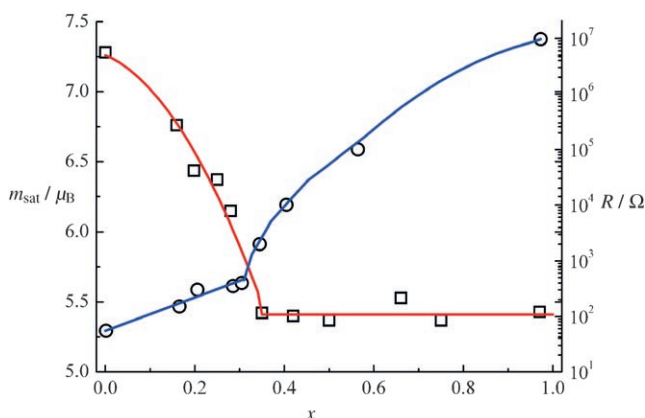


Abbildung 25. Sättigungsmagnetisierung m_{sat} (\square) von GdI_2H_x bei 5 K und Raumtemperaturwiderstand ρ (\circ) in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt x . Die Linien dienen als Augenführung.

man eine scharfe Änderung sowohl der Aktivierungsenergie als auch anderer makroskopischer Parameter.^[120] Übereinstimmend mit der Vorhersage beobachtet man in ferromagnetischen GdI_2H_x -Proben mit $x=0.24, 0.26$ nahe des magnetischen Übergangs bei $T_C \approx 170$ K einen noch größeren Magnetwiderstand von 95 % in einem 7-T-Feld (Abbildung 26). Die zweidimensionalen Verbindungen zeigen eine

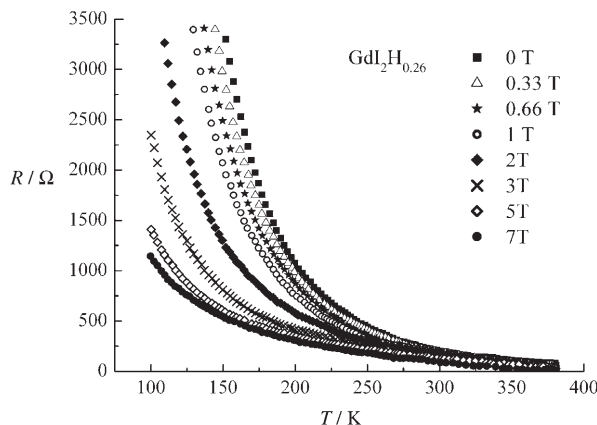


Abbildung 26. Widerstand ρ von $\text{GdI}_2\text{H}_{0.26}$ in Abhängigkeit von Temperatur und externem Feld.

thermisch aktivierte Leitfähigkeit, die mit einem graduellen Anstieg der Aktivierungsenergie unterhalb von T_C verbunden ist. Der Magnetwiderstand ist selbst bei Raumtemperatur bemerkenswert groß (ca. 50 % bei 7 T), wächst kontinuierlich mit fallender Temperatur und erreicht Sättigung im ferromagnetischen Bereich.^[122] Die magnetischen Studien offenbaren eine Konkurrenz zwischen den ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen, die zum Einfrieren der Spins bei tiefen Temperaturen führt. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit früheren Untersuchungen, die Spinunordnung für den höheren Magnetwiderstand in diesem System verantwortlich machen. Der CMR-Effekt scheint deutlich unterdrückt zu werden, wenn starke magnetische Felder angelegt werden, sodass der Transport von Ladungsträgern im ferromagnetischen Bereich hauptsächlich durch einen Hopping-Mechanismus über einen variablen Bereich (variable-range hopping mechanism) vermittelt wird. Allerdings sind GdI_2 -Verbindungen, auch solche mit Wasserstoff, luftempfindlich und daher nicht für die Anwendung geeignet.

Das interne Magnetfeld der Eu^{2+} -Ionen in EuO und den Europiumchalkogeniden EuX ($X=\text{S, Se, Te}$) erzeugt eine enorme Zeeman-Aufspaltung der entarteten Spinbänder (nahezu 0.5 eV für EuS).^[123,124] Aufgrund dieses Effekts eignen sich magnetische Isolatoren als effiziente Spinfilter in Metall-Magnet- oder Isolator-Metall-Heterostrukturen.^[125] Europiumoxid ist optisch transparent und, als ein ferromagnetischer Isolator, ein attraktives Material für magnetooptische Anwendungen. Zusätzlich führt eine Dotierung mit Seltenerden oder einem Überschuss von Eu zu einem feldabhängigen Isolator-Metall-Übergang und damit zu einem CMR-Effekt mit einer Widerstandsänderung um mehrere Größenordnungen.^[18,126] Stabiles EuO kann epitaktisch auf Si für die Injektion von spinpolarisierten Ladungsträgern in

Halbleitern aufgewachsen werden und ist damit vielversprechend für Anwendungen in der Spintronik.^[127] EuO zeigt auch eine große Faraday-Drehung und könnte so in verschiedene magneto- und elektrooptische Systeme integriert werden, besonders in Systeme, die bereits mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. In Gd-dotierten dünnen EuO -Filmen lassen sich Curie-Temperaturen von 69 K für das reine stöchiometrische EuO bis 170 K für Filme mit der optimalen Dotierung von annähernd 4 % realisieren.^[128] Das magnetische Moment am Gadolinium wechselwirkt ferromagnetisch mit dem Europiummoment.^[128]

1983 fanden von Molnar et al. schon einen CMR-Effekt in $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ mit einer Widerstandsänderung von $10^5 \Omega \text{ cm}^{-1}$ in einem Feld von 1.5 T.^[20] Auch Gd_3S_4 zeigt um T_C einen Isolator-Metall-Übergang, der sich in einem externen Magnetfeld unterdrücken lässt. Dies ist nicht zufällig, denn auch EuO und Gd_3S_4 haben eine Van-Hove-Singularität bei E_F .^[20] Frühere Arbeiten über Valenzinstabilitäten in Europiumverbindungen führten zu dem Schluss, dass es eine Beziehung zwischen Supraleitung, Valenzfluktuationen und CMR-Effekten gibt.^[129] Für Verbindungen mit der kubischen Th_3P_4 -Struktur wurden Supraleitung in La_3S_4 ($T_C=8$ K),^[130] inhomogene Zwischenvalenz in Eu_3S_4 ^[131] und ein großer negativer Magnetwiderstand in $\text{Gd}_{3-x}\text{S}_4$ ^[20] gefunden. Im Fall der Seltenerdchalkogenide liegt die Curie-Temperatur allerdings unterhalb der Raumtemperatur, weshalb die Anwendungsmöglichkeiten begrenzt sind.

4.6. Zintl-Verbindungen

Zintl-Verbindungen sind nach Eduard Zintl benannt, der feststellte, dass intermetallische Verbindungen unter bestimmten Bedingungen einfachen Elektronenabzählregeln folgen. Diese Verbindungen sind nicht wirklich metallisch, und eine Bindungsbeschreibung schließt ionische und kovalente Wechselwirkungen mit ein. Diese Materialklasse liegt daher zwischen den ionischen und kovalenten halbmetallischen Ferromagneten.

Unter Verwendung von Europium oder Mangan synthetisierten Kauzlarich et al. verschiedene Zintl-Verbindungen, die einen großen Magnetwiderstand aufweisen.^[22,23,132] EuIn_2P_2 kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ und besteht aus alternierenden Eu^{2+} - und $[\text{In}_2\text{P}_2]^{2-}$ -Schichten.^[132] Die Verbindung ist bei hohen Temperaturen paramagnetisch und zeigt einen magnetischen Übergang bei 24 K. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands dieser Verbindung lässt auf eine Wechselwirkung zwischen den lokalen Spins und den Leitungselektronen schließen. Bei 5 T und 24 K wurde ein negativer kolossaler Magnetwiderstand bis zu -398% beobachtet. Auch die halbleitende Zintl-Verbindung $\text{Eu}_3\text{In}_2\text{P}_4$ weist ein negatives Magnetwiderstandsverhältnis von -30% bei 2 K in einem induzierten Feld von 5 T auf. Aus Hochtemperaturuntersuchungen ergibt sich eine positive Weiss-Konstante, die auf Ferromagnetismus hindeutet, während der Verlauf der Suszeptibilitätskurve (χ gegen T) für Antiferromagnetismus spricht.^[22] $\text{Ca}_{14}\text{MnSb}_{11}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ und zeigt ebenfalls einen großen negativen Magnetwiderstand. Die „14-1-11“-

Verbindungen, mit magnetischen Mn-Ionen, sind auch in der berechneten elektronischen Struktur halbmetallisch-ferromagnetisch.^[23] Das magnetische Moment der Mangan-basierten Verbindungen beträgt $4\mu_B$. Ein Loch in den MnSb_4 -Tetraedern kompensiert offensichtlich partiell das High-Spin- d^5 -Mn-Moment.

Die Zintl-Phase $\text{Ca}_{14-x}\text{Eu}_x\text{MnSb}_{11}$ ($0 < x < 14$) ist isostrukturell mit der Calcium-14-1-11-Verbindung (Abbildung 27). In $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ wechselwirkt das Mangan ferrimag-

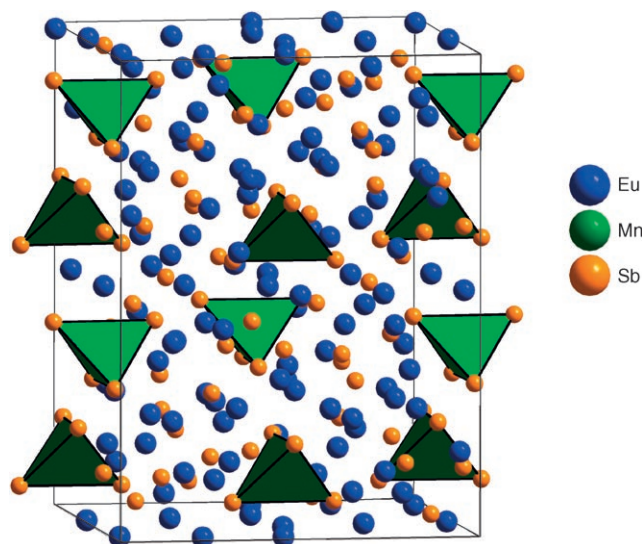


Abbildung 27. Struktur der Zintl-Verbindung $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Die MnSb_4 -Tetraeder sind hervorgehoben.

netisch mit dem magnetischen Moment von $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$. Die paramagnetische Curie-Temperatur der $\text{Ca}_{14-x}\text{Eu}_x\text{MnSb}_{11}$ -Verbindungen zeigt eine interessante Änderung mit x , und die leichte Achse der Magnetisierung ändert sich schrittweise in der festen Lösung von senkrecht (für $\text{Ca}_{14}\text{MnSb}_{11}$) zu parallel (für $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$) relativ zur c -Kristallachse.^[22] Die Bandstruktur der ferromagnetischen Zustandsdichte ist nahezu halbmetallisch-ferromagnetisch.

5. Ferromagnetische Halbleiter für die Spintronik

5.1. Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide sind meistens antiferromagnetische Isolatoren oder Halbleiter, z.B. Brownmillerite; wenige gehören zur Klasse der ferromagnetischen Halbleiter, zu den so genannten konzentrierten Halbleitern (CMS).^[133] Es gibt ein allgemeines Interesse an ferromagnetischen Halbleitern und Halbmetallen (in Sinne von semimetals), da diese Verbindungen größere Spinliflängen aufweisen, was besonders günstig für lateral strukturierte Funktionseinheiten ist. Der erste ferromagnetische Halbleiter, CrBr_3 mit einer Curie-Temperatur von 37 K, wurde 1960 synthetisiert.^[133] Die wenigen bekannten ferromagnetischen Oxide haben niedrige Curie-Temperaturen. Diese sind BiMnO_3 ($T_C = 105 \text{ K}$),^[134]

GeCuO_3 ($T_C = 26 \text{ K}$)^[135] und YTiO_3 ($T_C = 29 \text{ K}$).^[136] Übergangsmetall- und Seltenerdeelementoxide sowie die entsprechenden Fluoride und Phosphide sind wenig kompatibel mit der Halbleitertechnologie. Der Unterschied in der Kristallstruktur zwischen einem konventionellen Halbleiter, wie GaAs und Si, und den CMS verhindert deren Einbau in Halbleiter-Heterostrukturen für Spintronikanwendungen. Die Eigenschaften dieser und anderer Halbleiter sind in Lit. [137] aufgeführt. Die Suche nach neuen ferromagnetischen halbleitenden Oxiden bleibt eine Aufgabe für die Festkörperchemie.

5.2. Mangan in GaAs und GaN

Die Detektion von Ferromagnetismus in II–VI-verdünnten magnetischen Halbleitern (DMS) und Oxiden hat großes Interesse an diesem Gebiet geweckt. Einen bedeutenden Fortschritt erzielte die Gruppe von Awschalom, die demonstrierte, dass die Spinpolarisation von Elektronen über lange Zeiten und Distanzen erhalten bleibt.^[42,46,47] Magnetische Halbleiter erhält man durch Dotierung von III–V-Verbindungen mit Mn;^[45] die Übergangstemperatur beträgt allerdings nur 150 K. Die schwierigste Aufgabe für die Entwicklung praktischer Anwendungen von DMS-Materialien ist das Erreichen von Curie-Temperaturen, die über Raumtemperatur liegen, um so die Kompatibilität mit den Herstellungstemperaturen der restlichen Bauteile zu gewährleisten. Laut Vorhersagen auf Basis der „mean field“-Theorie können verdünnte magnetische Materialien mit Übergangstemperaturen höher als Raumtemperatur mit Übergangsmetall-dotierten konventionellen III–V- und II–VI-Halbleitern erreicht werden. Die am intensivsten studierten Materialien sind Übergangsmetall-dotiertes ZnO und GaN.^[138] Die Voraussetzungen für ein Material mit magnetischer Ordnung sind Dotierungen um 5 % Übergangsmetall und eine zusätzliche Dotierung mit Löchern; die Löcher vermitteln die Austauschwechselwirkung für die magnetische Ordnung. Ein zusätzlicher Vorteil der ZnO- und GaN-basierten DMS ist, dass sie leicht in Halbleiter-Heterostrukturen zu integrieren sind. Eine Reihe von optischen und elektronischen Funktionseinheiten konnte bereits realisiert werden. Die Untersuchung der grundlegenden physikalischen Eigenschaften ermöglicht Anwendungen auf der Basis neuer Kombinationen von Quantenstrukturen und Magnetismus in Halbleitern.

5.3. Transparente Oxide mit Ferromagneten

Neue Kandidaten für ferromagnetische Halbleiter sind die kürzlich synthetisierten, mit magnetischen Elementen dotierten halbleitenden Übergangsmetalloxide. Einige davon sind bei Raumtemperatur und oberhalb ferromagnetisch. Die entscheidende Frage lautet nun: Warum? In vielen Fällen ist eine komplexe Festkörperchemie an der Synthese beteiligt und bestimmt die resultierenden Materialeigenschaften. Für eine korrekte Identifizierung des Ursprungs des Magnetismus muss nicht nur der Raumtemperatur-Ferromagnetismus dieser Materialien studiert werden – ebenso ist eine sorgfältige

tige Identifizierung der auftretenden Phasen und Strukturen erforderlich.^[139] Cluster von metallischem Co können z. B. zu Ferromagnetismus oberhalb der Raumtemperatur führen und sind bekanntermaßen nicht halbmagnetisch. Die Beobachtung von Übergangstemperaturen oberhalb von 300 K in Co-substituiertem TiO_2 ^[140] und in anderen Materialien ist vermutlich auf Probenverunreinigungen zurückzuführen.^[141] ZnO ist ein Material, das nach theoretischen Berechnungen als besonders vielversprechender Kandidat diskutiert wird, aber auch hier gibt es Zweifel. Zinkoxid hat für einen Halbleiter eine große Bandlücke („wide band gap semiconductor“ 3.3 eV), eine ferromagnetische Variante könnte zur Herstellung magneto-optischer Funktionseinheiten verwendet werden. Für ZnO, das mit 5 % Mn substituiert ist, wurde Ferromagnetismus oberhalb von 300 K vorhergesagt;^[138] dasselbe gilt für die Substitution mit anderen Übergangsmetallen^[142] – es ist allerdings eine gleichzeitige Dotierung mit Löchern (p-Dotierung) notwendig.^[143] Entsprechend der theoretischen Vorhersage wurden Experimente mit Mn-substituiertem ZnO^[144–146] und anderen Übergangsmetallsubstituenten durchgeführt.^[146–149] Einige Messungen an dünnen Filmen von Co- und Mn-substituiertem ZnO ließen auf ferromagnetisches Verhalten schließen, andere wiederum lieferten keinen Hinweis auf einen magnetischen Übergang. Es wird vermutet, dass ein „Clustern“ der magnetischen Ionen für die erstgenannten Befunde verantwortlich ist.^[150] Kürzlich wurde auch für bei niedrigen Temperaturen synthetisierten Volumenproben von Mn:ZnO Raumtemperatur-Ferromagnetismus beobachtet.^[151] Ferromagnetismus wurde auch bei halbleitenden Co:ZnO-Quantenpunkten gefunden,^[152] allerdings können die magnetischen Eigenschaften von Nanoteilchen anders als jene von Volumenproben sein.^[153]

Lawes et al. diskutierten die Eigenschaften von halbleitendem Volumen-ZnO für sehr kleine Dotierungen von $x = 0.02\text{--}0.15$ für Mn und Co ($\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$).^[154] Die magnetischen Eigenschaften wurden bis zu $T = 2$ K untersucht, wobei kein Zeichen von magnetischer Ordnung gefunden wurde. Es lässt sich festhalten, dass der Ferromagnetismus in dotierten Volumenproben und dünnen Filmen immer noch fraglich ist.^[155,156] Es ist noch zu klären, inwieweit durch spezielle Präparationstechniken, z. B. unter milden Reaktionsbedingungen, oder durch die Synthese von Nanoteilchen oder dünnen Filmen metastabile Phasen zugänglich werden und was die Bedeutung einer zusätzlichen Löcher-Dotierung ist. Dieses Forschungsfeld wird daher bis heute intensiv bearbeitet. Kürzlich wurde in Mn-dotiertem CuO (3.5–15 Atom-% Mn) ebenfalls Ferromagnetismus gefunden ($T_C = 80$ K).^[157]

5.4. Magnetische B3- und B4-Verbindungen

Die ferromagnetischen Halbleiter (CMS) mit ZnS-Struktur (Zinkblende oder Wurtzit) wären allerdings immer noch die beste Wahl zur Entwicklung neuer ferromagnetischer Materialien. Sie ließen sich mit den konventionellen Halbleitern in der Halbleitertechnologie kombinieren, da sich sowohl die Kristallstruktur als auch die elektronische Struktur leicht anpassen ließen. Leider gibt es aber nur

wenige binäre Verbindungen mit magnetischen Elementen, die in der ZnS-Struktur kristallisieren – kürzlich wurden CrAs und CrSe mit Zinkblende- bzw. Wurtzitstruktur als mögliche halbmagnetische Ferromagnete vorgeschlagen.^[158] Akinaga et al. konnten durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) dünne Filme von CrAs herstellen und fanden, dass CrAs bei Raumtemperatur ferromagnetisch mit $T_C > 400$ K und einem Gesamtmoment von $3\mu_B$ in Sättigung ist.^[158] Volumenproben kristallisieren in der MnP-Struktur mit einem komplexen magnetischen Verhalten und einer Übergangstemperatur von 256 K oder in der Cr_2As -Struktur, die antiferromagnetisch ist und eine Néel-Temperatur von 393 K aufweist. Aufgrund der Befunde nahmen Akinaga et al. an, dass ihre CrAs-Filme in die Zinkblendestruktur gewachsen waren. In guter Übereinstimmung mit dem Experiment ergaben spinpolarisierte Bandstrukturrechnungen, dass ferromagnetisches CrAs mit Zinkblendestruktur ein halbmagnetischer Ferromagnet mit einem magnetischen Spinmoment von $3\mu_B$ sein sollte.^[159] Unter Verwendung eines einfachen Elektronenabzählschemas auf Basis der Slater-Pauling-Regel oder der Achtelektronenregel lässt sich abschätzen, dass das magnetische Sättigungsmoment $3\mu_B$ für den halbmagnetisch-ferromagnetischen Zustand betragen muss. In einer stöchiometrischen Verbindung sollte die Zahl der Elektronen immer ganzzahlig sein: $N_V = N_\uparrow + N_\downarrow$. Im Fall einer Bandlücke in einem der spinpolarisierten Bänder muss auch N_\uparrow oder N_\downarrow ganzzahlig sein. Daraus folgt, dass N_\uparrow und N_\downarrow beide ganzzahlig und damit auch die Differenz $M = N_\uparrow - N_\downarrow$ ganzzahlig sein muss, wobei M das Spinmoment pro Formeleinheit mit der Einheit μ_B ist.^[34] CrAs hat elf Valenzelektronen, und der halbmagnetisch-ferromagnetische Charakter ist in Einklang mit der Sättigungsmagnetisierung von $m = 3\mu_B$ (Differenz zwischen elf Valenzelektronen und acht Elektronen für vollbesetzte Bänder).^[160] Vom chemischen Standpunkt ist auch eine Beschreibung von CrAs als Cr^{3+} mit einer d^3 -Konfiguration und As^{3-} mit Edelgaskonfiguration plausibel. Die elektronische Struktur des halbmagnetischen Ferromagneten CrAs ist in Abbildung 28 gezeigt.

5.5. Dotierte halbleitende C1_b -Verbindungen: Fe in CoTiSb

Wie nach der Slater-Pauling-Regel zu vermuten, ist CoTiSb als 18-Elektronen- C1_b -Verbindung nicht ferromag-

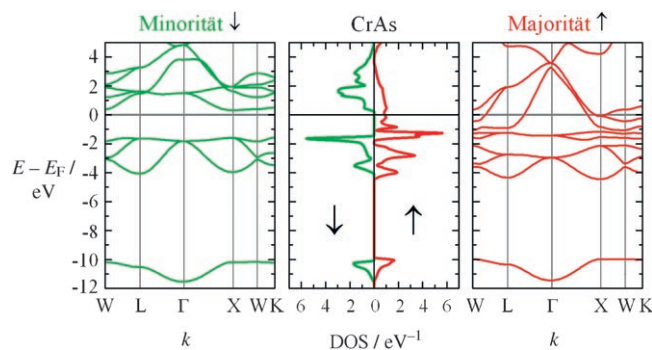


Abbildung 28. Spinpolarisierte Bandstruktur und Zustandsdichte von CrAs mit Zinkblendestruktur.

netisch, sondern ein Halbleiter mit einer Bandlücke bei der Fermi-Energie für beide Spinrichtungen. Unter Annahme einer partiellen Substitution von Ti durch statistisch verteiltes Fe (weniger als 10 %) wird aus dem Halbleiter ein halbmetallischer Ferromagnet: Aus Bandstrukturrechnungen ergibt sich, dass für eine der beiden Spinrichtungen die Zustandsdichte deutlich von null verschieden ist. Messungen zufolge fällt der Widerstand der reinen Verbindung CoTiSb mit steigender Temperatur, was für halbleitendes Verhalten spricht. Im Gegensatz dazu steigt der Widerstand von $\text{CoTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Sb}$ mit steigender Temperatur, was typisch für ein Metall ist. Rechnungen lieferten die wichtige Erkenntnis, dass nur die Fe-Atome auf Ti-Positionen zum Gesamtmoment beitragen, während die Fe-Atome auf Co-Positionen oder unbesetzten Tetraederlücken nicht zum magnetischen Moment beitragen. Der berechnete Wert des magnetischen Momentes pro Eisenatom auf den Ti-Positionen ändert sich leicht mit dem Fe-Gehalt von $3.4\mu_B$ (5 %) zu $3.7\mu_B$ (10 %).

Die C1_b -Struktur bleibt bis zu einem Austausch von maximal 10 % Ti gegen Fe erhalten. Die Proben zeigen Ferromagnetismus mit Curie-Temperaturen oberhalb von 700 K. Sorgfältig wurde durch Vergleich der Röntgenpulverdiagramme der dotierten Verbindungen mit reinem CoTiSb nachgewiesen, dass die Fe-Atome Ti-Positionen besetzten und nicht andere unbesetzte Positionen. In Proben mit bis zu 10 % Fe-Dotierung konnten keine zusätzlichen Reflexe gefunden werden, ein Hinweis darauf, dass die Struktur der von CoTiSb entspricht, d. h. C1_b . Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen an Proben von $\text{CoTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ -Pulvern zeigen ein kleines paramagnetisches Singulett und ein intensiveres magnetisches Sextett. Übereinstimmend mit den Bandstrukturrechnungen erklärt sich das ferromagnetische Teilspektrum durch das Vorliegen von Fe-Atomen auf Ti-Positionen in der C1_b -Struktur. Das Singulett niedriger Intensität stammt von Fe-Atomen, die Lücken oder Co-Positionen besetzen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Mößbauer-Spektroskopie einen klaren Hinweis darauf liefert, dass sich die Fe-Atome auf Ti-Positionen befinden, und gegen eine separate Fe-Phase spricht.

Die Vorhersagen der Bandstrukturrechnungen in Bezug auf die magnetischen Eigenschaften wurden auch durch SQUID-Magnetometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) bestätigt. Im Allgemeinen erhält man aus den SQUID-Messungen einen Gesamtwert für die Sättigungsmagnetisierung und aus den XAS-Messungen mit circular polarisiertem Licht (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) die zum Gesamtmoment beitragenden lokalen magnetischen Momente. In Einklang mit den theoretischen Vorhersagen konnte ein XMCD-Signal nur an der $\text{Fe-L}_{2/3}$ -Kante gemessen werden.

Die experimentellen Befunde sind in Abbildung 29 zusammengefasst und den theoretischen Ergebnissen gegenübergestellt (wobei sich aus den Messungen und der Rechnung das Gesamtmoment mit Bahnmoment ergibt, während sich die Abschätzung aus der Slater-Pauling-Regel nur auf das Spinmoment bezieht). Die Hysterese der verschiedenen Proben mit 1–10 % Fe verdeutlicht, dass $\text{CoTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ein weichmagnetisches Material ist. Wie erwartet hat die Legierung mit dem höchsten Fe-Gehalt das höchste magnetische

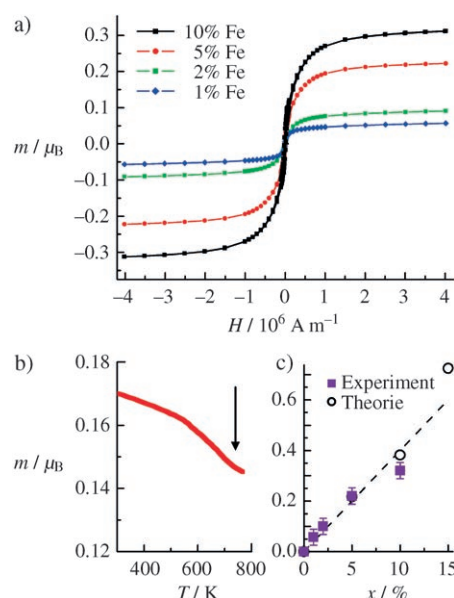


Abbildung 29. Magnetische Eigenschaften von $\text{CoTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$. a) Magnetisierung in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei 5 K für $\text{CoTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05$ und 0.1). b) Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{CoTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sb}$ in einem Feld von 0.1 T (Pfeil zeigt den Beginn der Probenzersetzung an). c) Experimentelle Werte der magnetischen Momente, verglichen mit den berechneten (die gestrichelte Linie entspricht Slater-Pauling-Verhalten).

Moment. Die Curie-Temperatur der Legierung liegt über 700 K, der Temperatur, ab der sich $\text{CoTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sb}$ zersetzt.

Erst vor kurzem wurde volumenempfindliche HXPS (high-energy X-ray photoemission spectroscopy) zur Untersuchung des Valenzbandes von CoTiSb eingesetzt.^[241] Zur Anregung wurden Photonen mit einer Energie von 2.5 keV verwendet. Die hohe kinetische Energie der von den Valenzbändern emittierten Elektronen ergibt eine Austrittstiefe von ca. 50 Å, was etwa zehn kubischen Zellen entspricht. Die HXPS-Befunde sind in Abbildung 30 gezeigt und mit der Gesamtzustandsdichte verglichen, die mit den partiellen

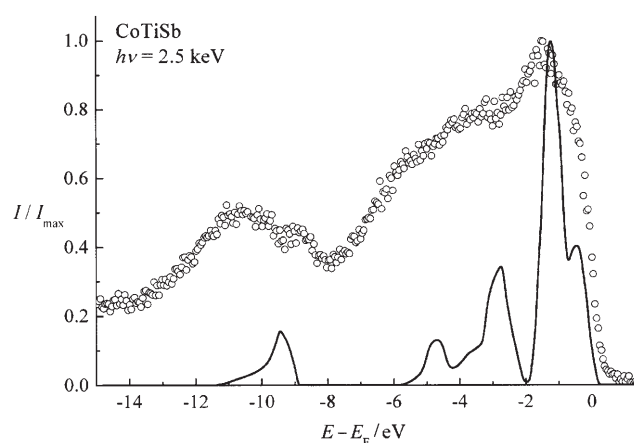


Abbildung 30. Valenzband von CoTiSb. Anregung durch Photonen mit einer Energie von 2.5 keV (○). —: Zustandsdichte, gewichtet mit dem partiellen Wirkungsquerschnitt.

Wirkungsquerschnitten gewichtet ist. Für einen besseren Vergleich wurde die gewichtete Zustandsdichte zusätzlich mit einer Gaußschen Glockenkurve von 250 meV verbreitert, um die experimentelle Auflösung grob zu berücksichtigen. Das Spektrum im Bereich hoher Energien belegt eindeutig und in guter Übereinstimmung mit der berechneten Zustandsdichte die niedrig liegenden s-Zustände bei ca. -11 bis -9 eV unterhalb der Fermi-Energie. Diese niedrigen Banden werden durch eine $C1_b$ -typische Hybridisierungslücke, die im Spektrum und der berechneten Zustandsdichte eindeutig aufgelöst ist, von den hoch liegenden d-Zuständen getrennt. Die Größe dieser Lücke beträgt typischerweise etwa 4 eV in Sb-haltigen Verbindungen. Die Struktur der Spektren im Bereich der d-Zustände korreliert ungefähr mit den Strukturen, die in der Gesamtzustandsdichte beobachtet werden, obwohl die hohen Dichten bei -5 und -3 eV nicht gut aufgelöst werden. Insgesamt deckt die Emission der d-Zustände im Vergleich mit der berechneten Zustandsdichte einen größeren Energiebereich ab, und der Hauptpeak (-1.5 eV) wird bei etwas höheren Energien gefunden; dies zeigt, dass bei der Näherung der lokalen Dichten Korrelationseffekte unterschätzt werden (siehe auch Abschnitt 6.5). Man muss allerdings auch die Linienverbreiterung wegen der endlichen Lebensdauern und die experimentelle Auflösung berücksichtigen, wenn man diesen Energiebereich vergleicht. Bei einer 2.5-keV-Anregung wird die Emission immer noch von den äußerst dichten d-Zuständen bei ca. -1.5 eV dominiert. Insgesamt sind die gemessenen Photoelektronenspektren in Einklang mit der berechneten Zustandsdichte. Kleine Peakverschiebungen in den gemessenen Spektren gegenüber den berechneten Zustandsdichten lassen auf eine unvollständige Behandlung von Korrelationseffekten in der Näherung der lokalen Dichten schließen.

6. Halbmetallische Ferromagnete

CrO_2 und viele Doppelperowskite, $C1_b$ - und Heusler-Verbindungen sind halbmetallische Ferromagnete, aber die meisten Verbindungen zeigen keinen CMR-Effekt. Obwohl bei vielen dieser Verbindungen in Tunnelexperimenten große MR-Verhältnisse beobachtet wurden, zeigten bisher nur wenige eine hohe Spinpolarisation in Photoemissionsexperimenten. Eine hohe Spinpolarisation ist aber Voraussetzung für einen kolossalen Magnetwiderstand und für spinpolarisierte Tunneln.

Coey et al. schlugen zur Klassifizierung der verschiedenen halbmetallischen Ferromagnete ein Schema vor,^[34] das in Tabelle 1 wiedergegeben ist. Ein Material, das metallische Leitfähigkeit zeigt und ein ganzzahliges Spinnmoment in Bohrschen Magnetonen pro Formeleinheit bei $T=0$ hat, ist ein guter Kandidat für einen halbmetallischen Ferromagneten vom Typ I. Allerdings gilt das Kriterium des ganzzahligen

Tabelle 1: Die Klassifikation der halbmetallischen Ferromagnete.^[34]

Typ	Zustandsdichte	Leitfähigkeit	\uparrow -Elektronen bei E_F	\downarrow -Elektronen bei E_F
I_A	halbmetallischer Ferromagnet	metallisch	itinerant	keine
I_B	halbmetallischer Ferromagnet	metallisch	keine	itinerant
II_A	halbmetallischer Ferromagnet	nicht metallisch	lokalisiert	keine
II_B	halbmetallischer Ferromagnet	nicht metallisch	keine	lokalisiert
III_A	metallisch	metallisch	itinerant	lokalisiert
III_B	metallisch	metallisch	lokalisiert	itinerant
IV_A	halbmetallischer Ferromagnet	metallisch	itinerant	lokalisiert
IV_B	halbmetallischer Ferromagnet	metallisch	lokalisiert	itinerant
V_A	halbleitend	halbleitend	wenig, itinerant	keine
V_B	halbleitend	halbleitend	keine	wenig, itinerant

Momentes nur für stöchiometrische Verbindungen. Halbmetallische Ferromagnete vom Typ I_A sind für die Majoritätselektronen metallisch, für die Minoritätselektronen aber halbleitend, und das Gegenteil ist der Fall bei halbmetallischen Ferromagneten vom Typ I_B . Halbmetallische Übergangsmetalloxide, in denen die 4s-Zustände des Übergangsmetalls über die Fermi-Energie angehoben wurden, zählen zum Typ I_A , wenn sie weniger als fünf 3d-Elektronen haben; halbmetallische Ferromagneten mit mehr als fünf 3d-Elektronen zählen zum Typ I_B . In halbmetallischen Ferromagneten vom Heusler-Typ mit schweren Hauptgruppenelementen wie Sb sind die 3d-Niveaus wegen der Hybridisierung unter die 4s-Bandenkante absenkt worden. Beispiele für den Typ I_A sind CrO_2 und Mn_2VAl , und Beispiele für den Typ I_B sind Sr_2FeMoO_6 und Co_2MnSi .

Die zweite Klasse von halbmetallischen Ferromagneten, die als Typ II bezeichnet wird, weist zwar Ladungsträger am Fermi-Niveau auf, die Bänder sind aber ausreichend schmal, um lokalisiert zu sein. Magnetit, ein magnetisches Mineral, ist ein halbmetallischer Ferromagnet mit einer Bandlücke im Majoritätsband und lokalisierten Zuständen im Minoritätsband^[161] und zählt daher zum Typ II_B . Eine dritte Klasse von halbmetallischen Ferromagneten, bekannt als „Transporthalbmetalle“, hat lokalisierte Majoritätszustände und delokalisierte Minoritätszustände oder umgekehrt.^[91] Die Zustandsdichte bei E_F verschwindet für keine der beiden Spinrichtungen, aber die Ladungsträger in einer Spinrichtung haben eine viel größere effektive Masse als die in der anderen Spinrichtung. Im Hinblick auf die elektronischen Transporteigenschaften trägt nur ein Ladungsträgertyp signifikant zur Leitfähigkeit bei. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ist nach Coey ein halbmetallischer Ferromagnet vom Typ III_A , mit Zustandsdichten für beide Spinrichtungen bei E_F , aber mit sehr unterschiedlichen Mobilitäten für die beiden Spinkanäle. Hier stellt sich allerdings die Frage, inwieweit die geringen Zustandsdichten in der Bandlücke eine Frage der Genauigkeit der Bandstrukturrechnungen sind und ob sie unter Einschluss von Elektron-Elektron-Korrelationen vielleicht doch verschwinden würden. $Tl_2Mn_2O_7$ ist ein ferromagnetisches Halbmetall von Pyrochlor-Struktur im Sinne des „semimetals“ und hat ungefähr 0.01 Elektronen und Löcher pro Formeleinheit.^[114] Es enthält eine kleine Zahl von schweren Löchern an der Spitze eines engen Majoritätsbandes von $Mn(t_{2g})$ -Charakter und eine ebenso große Zahl von Minoritätselektronen in einem breiten Band mit gemischtem $Tl(6s)$ -, $O(2p)$ - und $Mn(3d)$ -

Charakter und gehört damit zum Typ IV_A. Verdünnte magnetische Halbleiter (DMS) zählen zum Typ V.

6.1. Doppelperowskite

1998 entdeckten Kobayashi et al. einen hohen Magnetwiderstand in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.^[35] Dieser Pulvermagnetwiderstand wurde bei Raumtemperatur an Pulverproben beobachtet. Das Material gehört zur Klasse der Doppelperowskite mit der allgemeinen Formel $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (A ist ein Erdalkalimetallion, B und B' sind Übergangsmetallionen). Die Kristallstruktur ist in Abbildung 31 für die kubische Variante $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ dargestellt (allerdings sind einige Verbindungen verzerrt).

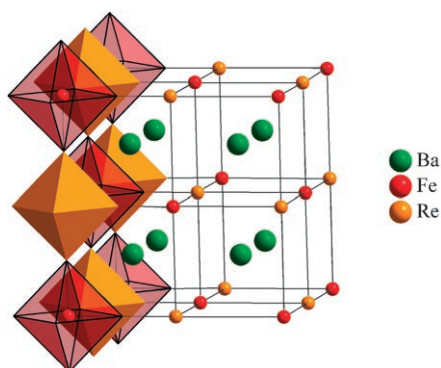


Abbildung 31. Struktur des Doppelperowskites $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Nur eine Schicht eckenverknüpfter FeO_6 - und ReO_6 -Oktäeder ist gezeigt.

Die halbmetallisch-ferromagnetischen Doppelperowskite, die einen Raumtemperatur-Magnetwiderstand aufweisen, sind vielversprechender für Spintronikanwendungen als AMnO_3 -Perowskite. Zum Beispiel beträgt die Curie-Temperatur von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 420 K^[35] und die von halbleitendem $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ 635 K.^[162] $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ -Filme, die durch Magnetron-Zerstäubung auf SrTiO_3 -Substraten aufgewachsen wurden, zeigten einen T_C -Wert von 620 K.^[163] Das geordnete homogene polykristalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($T_C = 416$ K) hat ein Magnetwiderstandsverhältnis von 45 % bei 5 K ($\mu_0 H = 9$ T) und von 6.5 % bei Raumtemperatur ($\mu_0 H = 0.3$ T).^[164] Abbildung 32 zeigt eine typische Magnetwiderstandskurve und die Hysteresekurve von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Bei Dotierung mit Al wächst der Magnetwiderstand in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{AlMoO}_6$ ($x = 0.15$) auf bis zu 60 % bei 5 K ($\mu_0 H = 1$ T), und die Elektronentransporteigenschaften verbessern sich.^[165] Zum Verständnis des komplexen magnetischen Verhaltens in diesen ferrimagnetischen Materialien mit zwei magnetischen Untergittern wurden verschiedene Dotierungsexperimente durchgeführt.^[166,167] Im Rahmen von Studien an dotierten Doppelperowskiten wie $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{ReO}_6$ ($0 < x < 1$, $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cr}$) wurden starke Wechselwirkungen zwischen den elektronischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften festgestellt. Die Wechselwirkung zwischen Van-Hove-Singularität und Fermi-Energie spielt anscheinend auch in diesen Verbindungen eine bedeutende Rolle für die magnetischen Eigenschaften.

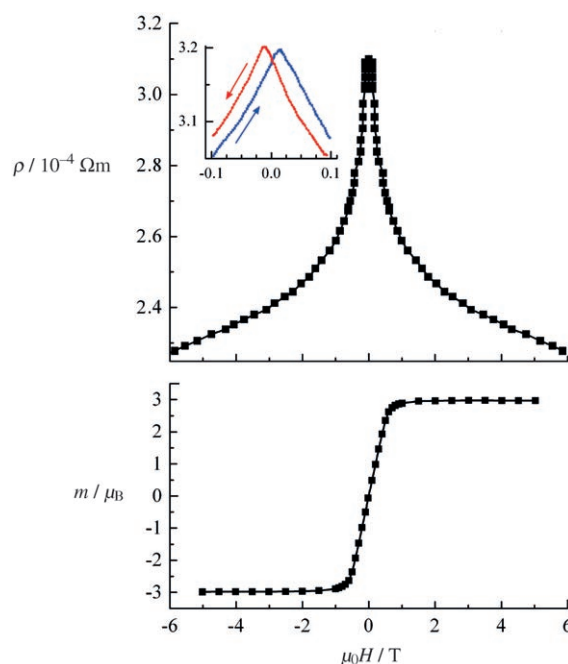


Abbildung 32. Spezifischer Magnetwiderstand ρ und magnetisches Moment m von polykristallinem $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Originaldaten siehe Lit. [35]). Einschub: Vergrößerung der Graphik im Bereich von kleinen Feldern.

Cr-Dotierung von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ führt zu nichtmonotonem Verhalten der Sättigungsmagnetisierung und zu einer Erhöhung des magnetischen Momentes für Dotierungsgrade bis zu 10 %. Die Curie-Temperaturen steigen monoton von 401 bis 616 K an. Im Gegensatz dazu fallen in den Zn-dotierten Verbindungen die Sättigungsmagnetisierung und die Curie-Temperatur. Für Cr-Substitutionen höher als 40 % beobachtet man einen Übergang von tetragonaler zu kubischer Struktur. Bei Zn-substituierten Proben nimmt die tetragonale Verzerrung linear mit wachsendem Zn-Gehalt zu. Die Oxidationsstufe des Eisens hat einen starken Einfluss auf die Struktur und wurde mittels Mößbauer-Spektroskopie zu +2.7 bestimmt.^[166] Das ferrimagnetische $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ wird bei Substitution von Rhenium durch Antimon antiferromagnetisch, wie magnetische Suszeptibilitätsmessungen belegen. Innerhalb des möglichen Substitutionsrahmens zeigen ^{57}Fe - und ^{121}Sb -Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen, dass die Oxidationsstufe von Sb +5 ist, während sich die Fe-Oxidationsstufe von +2.7 bei der Stammverbindung zu +2.9 bei $\text{Sr}_2\text{FeRe}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}\text{O}_6$ ändert. Bei Verbindungen, in denen Re fast vollständig durch Sb substituiert wurde, übernimmt Fe von Re die Rolle des Pufferelementes. Als eine Konsequenz wird beim Austausch von Re-Atomen gegen ein nichtmagnetisches Hauptgruppenelement wie Sb der Superaustauschweg -Fe-O-Re(Sb)-O-Fe- entlang der kristallographischen Achse der Perowskit-Elementarzelle unterbrochen und so der itinerante Magnetismus der Verbindung zerstört.^[167] Ein aktuelles Beispiel ist der halbleitende ferrimagnetische Doppelperowskit $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, der eine außergewöhnlich hohe Curie-Temperatur von 725 K aufweist. Bisher kann diese Verbindung allerdings nur unter hohem Sauerstoffdruck synthetisiert werden.^[168]

6.2. Chromdioxid (CrO₂)

Bis heute ist CrO₂ das einzige Oxid, das gleichzeitig metallische Eigenschaften und Ferromagnetismus aufweist. CrO₂ findet weithin als Material in Magnetbändern Verwendung. Anhand von Bandstrukturrechnungen wurde die elektronische Struktur als halbmetallisch-ferromagnetisch vorhergesagt.^[169] Chromdioxid ($T_C = 400$ K) kristallisiert in der Rutilstruktur (Abbildung 33) und hat ein ganzzahliges

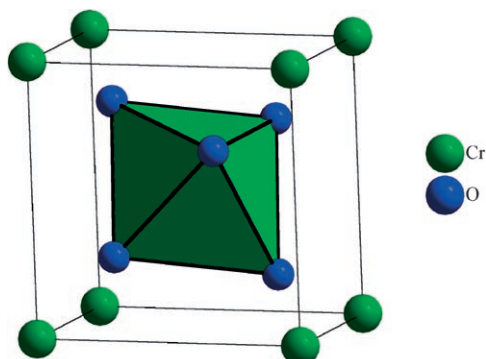


Abbildung 33. Struktur von CrO₂.

magnetisches Moment von $2\mu_B$ pro Cr-Atom als ein – zumindest bei tiefen Temperaturen – gesättigter Ferromagnet (ein Spinsubband ist vollständig gefüllt, das andere leer). Spinaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen bei Raumtemperatur und Vakuumtunnelexperimente bei tiefen Temperaturen sprechen für eine nahezu vollständige Spinpolarisation 2 eV unterhalb von E_F , zeigen aber eine vernachlässigbare Zustandsdichte bei der Fermi-Energie, was nicht mit metallischem Verhalten in Einklang ist.^[34] Der halbmetallisch-ferromagnetische Charakter von CrO₂ hat einen einfachen Grund: Die Austauschspaltung (der Unterschied zwischen den Majoritäts- und Minoritätsbändern) ist größer als die Bandbreite der „spin up“-Elektronen, sodass sich alle Valenzelektronen des Chroms in „spin up“- und keine in „spin down“-Zuständen befinden. Wie auch in Abbildung 34 ersichtlich, ist CrO₂ vollständig polarisiert.

Wegen seiner vollständigen Spinpolarisation ist CrO₂ von besonderem Interesse als Material für Spintronikbauteile.^[95] Filme von halbmetallisch-ferromagnetischem CrO₂, die durch

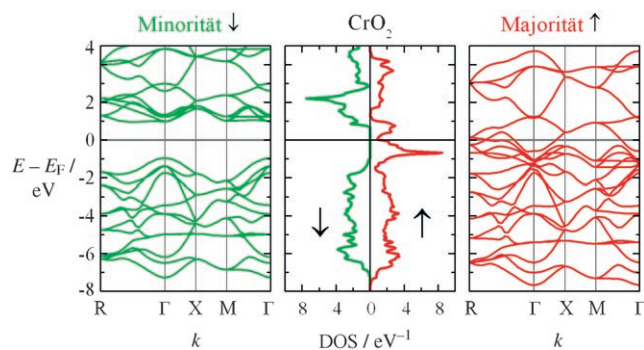


Abbildung 34. Spinpolarisierte Bandstruktur und Zustandsdichten von CrO₂.

thermische Zersetzung von CrO₃ bei hohem Druck hergestellt wurden, haben einen Tunnelmagnetwiderstand bei kleinen Feldern. Durch Oberflächenzerstörung von CrO₂ wurden die Zwischenkörnerbarrieren des Films so modifiziert, dass isolierendes Cr₂O₃ entstand und ein dreifach erhöhter Magnetwiderstand resultierte. Diese Erhöhung verdeutlicht das Potenzial dieser einfachen Methode für die direkte Kontrolle der Merkmale der Zwischenschichtbarrieren. Untersuchungen an einem CrO₂-Einkristall zeigen nur einen kleinen MR unterhalb der Curie-Temperatur; in polykristallinem CrO₂ beobachtet man dagegen einen PMR bei kleinen Magnetfeldern.^[170]

CrO₂ hat komplexe Magnetotransporteigenschaften.^[171,172] Die Abhängigkeit des Hall-Widerstands von Magnetfeldern unterscheidet sich von der Charakteristik ferromagnetischer Metalle im Bereich von 4 bis 100 K und zeigt sowohl Loch- als auch Elektronenbeiträge. CrO₂ hätte entsprechend dem Zweibändermodell hochbewegliche Löcher, die sich kohärent mit den in größerer Menge vorhandenen, aber weniger beweglichen Elektronen bewegen. Dies bedeutet, dass die Bandstruktur des Materials vielleicht komplexer ist, als die Rechnungen vorhersagen. Allerdings sprechen alle mit der Spinpolarisation in Verbindung stehenden kinetischen Charakteristika^[173] und die Befunde der Tunnel-spektroskopie^[174] dafür, dass alle Ladungsträger in CrO₂ bei tiefen Temperaturen spinpolarisiert sind.

Kürzlich gelang es Keizer et al., sogar einen Spintriplett-supraleitenden Strom in den halbmetallischen Ferromagneten CrO₂ zu injizieren.^[175] Ferromagnetismus sollte eigentlich Supraleitung ausschließen, aber selbst Eisen wird ja unter Druck supraleitend.^[271] Den theoretischen Voraussagen von Bergeret et al. folgend,^[176] konstruierten Keizer et al. unter Verwendung des starken Ferromagneten CrO₂ einen Josephson-Kontakt. Vorausgesagt wurde die Konversion von Singulettpaaren (Cooper pairs) zu Triplettpaaren an der Grenzfläche zum Ferromagneten – d.h., eine Spintriplett-Supraleitung kann in einem Ferromagneten induziert werden.

CrO₂ ist ein guter Kandidat für die Verwendung als Spinquelle oder als Spindetektor in Spintronikbauteilen. Wegen seiner Curie-Temperatur von 400 K wird kein hoher MR bei Raumtemperatur gefunden.

6.3. Magnetit (Fe₃O₄) und andere Verbindungen mit Spinellstruktur

Magnetit, das bekannteste magnetische Mineral, ist ein halbmetallisches ferrimagnetisches Oxid mit sehr hoher Curie-Temperatur (860 K) und gehört zu den Spinellen. LiTi₂O₄ war der erste oxidische Supraleiter mit einer Übergangstemperatur von mehr als 10 K.^[177] LiV₂O₄ zeigt alle Merkmale eines Schwere-Fermionen-Systems mit einer effektiven Massenerhöhung von 100 und ist das erste d-Elektronensystem mit diesen Eigenschaften.^[178] LiMn₂O₄ ist von großer Bedeutung als Elektrodenmaterial in kommerziellen Li-Ionenbatterien.^[179–182] Es gibt eindeutige kristallographische Belege für die Realraumordnung von Löchern und Elektronen unterhalb des Phasenübergangs erster Ordnung in diesem Material.^[183] Einen solchen Beleg im Fall der in

letzter Zeit stark erforschten CMR-Manganite zu erhalten, hatte sich hingegen als schwierig herausgestellt.^[10,77] Die genaue Natur der Ladungsordnung in Fe_3O_4 , dem ersten Material, das einen Verwey-Übergang zeigt, ist allerdings noch unklar.^[184]

In Fe_3O_4 (Abbildung 35) ist die B-Position in der Spinellstruktur mit einer gleichen Zahl von magnetischen Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Atomen besetzt, wobei zwei B-Position-Konfigura-

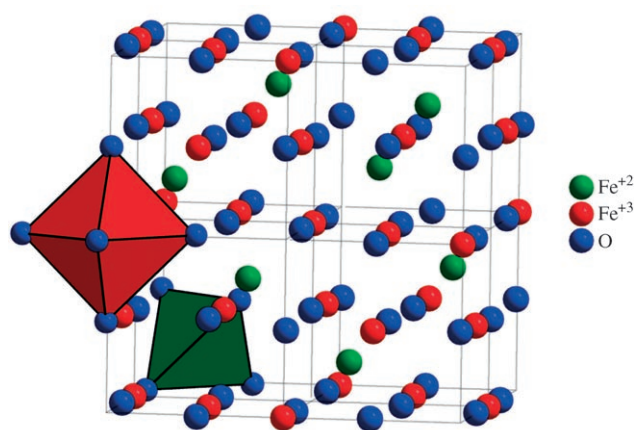


Abbildung 35. Struktur von Magnetit (Fe_3O_4).

tionen auftreten: $t_{2g}^3 e_g^2$ und $t_{2g}^4 e_g^2$. Die A-Positionen sind wie im inversen Spinell von gegensätzlich magnetisiertem Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) besetzt. Das zusätzliche Elektron auf den B-Positionen bildet ein kleines Polaron (ein Quasipartikel aus einer Ladung und einer lokalen Verzerrung), das von B-Position zu B-Position hüpfte. Der Widerstand bei 120 K, einer Temperatur leicht oberhalb des Verwey-Übergangs, wo die B-Positionen Ladungsordnung aufweisen, beträgt $10^{-4} \Omega \text{ m}^{-1}$. Filme hoher Qualität und Kristalle haben ein Spinmoment von $4.0 \mu_B$ pro Formeleinheit bei dieser Temperatur, was die ferromagnetische Struktur der Atome auf den A- und B-Positionen widerspiegelt. Magnetit hat eine Spinlücke in der Majoritätszustandsdichte^[161] und zählt zu Typ II_B. Coey et al. verglichen das Magnetwiderstandsverhalten von Fe_3O_4 in polykristallinen dünnen Filmen, kompakten Pulverproben und Einkristallen.^[34] Dabei fanden sie einen negativen Magnetwiderstand mit Maxima um die Koerzitivfeldstärke in dünnen Filmen und kompakten Pulverproben, nicht aber im Einkristall. Ursache hierfür ist der Pulvermagnetwiderstand, die feldinduzierte Ausrichtung der Magnetisierung der Körner. Dieser Effekt ist mit einem intergranularen Transport spinpolarisierter Elektronen verbunden. Ein MR-Verhältnis von 43 % bei 4.2 K und 13 % bei Raumtemperatur wurde in Cobalt- Al_2O_3 -Eisenoxid-Tunnelkontakten gefunden. Dieser große MR wurde auf das Vorhandensein einer $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Phase (Zusammensetzung fast wie in halbmagnetisch-ferromagnetischem Magnetit) zurückgeführt, die durch Elektronenbeugung identifiziert wurde. Dedkov et al. bestimmten die spinabhängige elektronische Struktur eines dünnen epitaktischen Films von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei Raumtemperatur durch spin-, energie-, und winkelauflösende Photoemissionsspektroskopie.^[185] Nahe der Fermi-Energie wurde

eine Spinpolarisation von annähernd $(80 \pm 5) \%$ gefunden. Die elektronische Struktur von Fe_3O_4 (Abbildung 36) ähnelt der von supraleitendem LiTi_2O_4 .

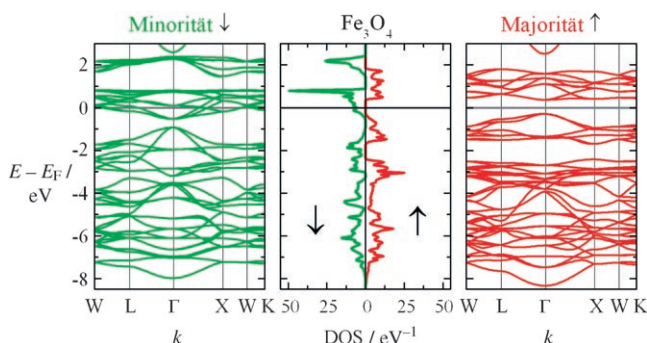


Abbildung 36. Spinpolarisierte Bandstruktur und Zustandsdichte von Magnetit (Fe_3O_4).

Basu et al. studierten die Magnetisierung und den Magnetwiderstand des geometrisch frustrierten Spinells LiMn_2O_4 nahe der Ladungsordnungstemperatur.^[186] In einem Magnetfeld von 7 T wurde ein großer negativer Magnetwiderstand von nahezu -20% nahe dieser Temperatur beobachtet. Die signifikante Hysterese, die sich nicht in der Magnetisierung widerspiegelte, unterscheidet sich von der Hysterese des CMR in Manganiten. Der Magnetwiderstand rührt hier vielmehr von einer kleinen Verringerung der Temperatur her, bei der die Ladungsordnung stattfindet, wenn ein starkes magnetisches Feld angelegt wird. Die Ladungsordnung ist robust, zudem ist die Verbindung unterhalb und oberhalb des Übergangs halbleitend, und Ladungs- und Spinfreiheitsgrade sind entkoppelt – all dies deutet auf eine Ähnlichkeit dieses Systems mit denjenigen Perowskit-Manganoxiden hin, die stärker verzerrte Strukturen und damit kleine Leitungsbandbreiten haben.

Die elektronische Struktur von LiTi_2O_4 , LiMn_2O_4 und Fe_3O_4 , drei verschiedenen spinellartigen Verbindungen, passt in das Konzept der Van-Hove-Singularitäten nahe bei E_F , und die Verbindungen sind „isovalent“, wenn man die lokalen magnetischen Momente ignoriert. $\text{Ti}^{3.5+}$ hat eine $t_{2g}^{0.5}$ -Konfiguration in LiTi_2O_4 , und das oktaedrische $\text{Fe}^{2.5+}$ in Fe_3O_4 hat eine $t_{2g}^{0.5}$ -Konfiguration im Minoritätskanal mit vollständigen besetzten Majoritätszuständen ($t_{2g}^3 e_g^2$). In LiMn_2O_4 haben die $\text{Mn}^{3.5+}$ -Ionen eine $d^{3.5}$ -Konfiguration mit voll besetztem t_{2g} -Majoritätsband und einer $t_{2g}^{0.5}$ -Konfiguration in den Minoritätszuständen.

Ein halbmagnetisch-ferromagnetischer Charakter wurde für LiCr_2O_4 mit einer $3d^{2.5}$ -Konfiguration der Cr^{3+} -Ionen vorhergesagt; allerdings ist dessen elektronische Struktur grundlegend verschieden vom strukturell verwandten CrO_2 mit Rutilstruktur (kantenverknüpfte Oktaeder). Bei den Spinellverbindungen wurde – vielleicht wegen der unterschiedlichen Topologie der Spinell-Kristallstruktur – eine kleinere Leitungsbandbreite gefunden.^[187] Die d^3 -Konfiguration ist bei Cr-Atomen auf oktaedrischen Positionen stabil, weshalb die Synthese einer Verbindung mit $\text{Cr}^{+3.5}$ schwierig sein könnte.

Einen halbmetallisch-ferromagnetischen Charakter von Spinellen vermuteten 1982 erstmals Horikawa et al.,^[188] nachdem sie die elektronische Struktur von CuCr_2S_4 berechnet hatten, das in der Spinellstruktur kristallisiert. Die magnetische Konfiguration von CuCr_2S_4 kann als zwei Cr^{3+} -Ionen (drei Elektronen im 3d-Orbital, „spin up“) und ein Cu^{2+} -Ion (ein Loch im 3d-Orbital, „spin down“) beschrieben werden. Jedes Cr^{3+} -Ion hat ein Moment von $3\mu_B$ und jedes Cu^{2+} -Ion ein Moment von $1\mu_B$ in der Gegenrichtung. Damit hat die Formeleinheit CuCr_2S_4 ein Nettomoment von $5\mu_B$. In Kombination mit der metallischen Leitfähigkeit ist die Ganzzahligkeit des Moments ein zentrales Kennzeichen des halbmetallisch-ferromagnetischen Charakters.

6.4. Kubische und hexagonale XYZ-Verbindungen

NiMnSb kristallisiert in der kubischen C1_b -Struktur. NiMnSb war eine der ersten Verbindungen überhaupt, für die ein halbmetallisch-ferromagnetischer Charakter vorhergesagt wurde,^[3] und eignet sich wegen seiner hohen Curie-Temperatur von ca. 730 K besonders gut für Anwendungen. Spätere Experimente, z. B. Positronenannihilation, belegten, dass eine Volumenprobe NiMnSb ein halbmetallischer Ferromagnet ist.^[189,190] Man fand allerdings bei oberflächenempfindlichen Experimenten wie der Photoemission eine reduzierte Spinpolarisation.^[191,192] Anders als theoretische Untersuchungen vorausgesagt hatten (100 % Spinpolarisation), zeigten dünne NiMnSb -Filme, die durch gleichzeitige Verdampfung aus drei Quellen hergestellt worden waren, nur eine Spinpolarisation von 58 % in Andreev-Reflexionsmessungen;^[95] auch in $\text{NiMnSb-Al}_2\text{O}_3$ -Al-Tunnelexperimenten betrug die Spinpolarisation bei epitaktischem NiMnSb nur 28 %.^[193] Entsprechend ist die Kontrolle der Ober- und Grenzflächen dieser Materialien von großer Bedeutung. Suga und Imada berichteten über ein lokales magnetisches Moment von $3.62\mu_B$ auf den Mn-Positionen, während die Ni- und Sb-Atome nur ein kleines magnetisches Moment aufwiesen, was sehr gut mit theoretischen Vorhersagen übereinstimmt.^[194]

Eine bessere chemische Beschreibung auf der Basis der Elektronegativitäten der Elemente wäre MnNiSb anstelle von NiMnSb . Zusätzlich zur Slater-Pauling-Regel muss für die Mn-Atome auf den Y-Positionen der C1_b -Struktur nämlich eine weitere Regel in Betracht gezogen werden. Kübler hatte gefunden, dass Mn auf der Y-Position in den C1_b -Verbindungen ein hohes lokales magnetisches Moment aufweist.^[56,196] Nach den Bandstrukturrechnungen hat das Mn ein magnetisches Moment von annähernd $4\mu_B$. Mn kann man damit formal als Mn^{3+} mit einer d^4 -Konfiguration beschrieben werden. Andere C1_b -Verbindungen mit der bevorzugten Elektronenkonfiguration von 22 Elektronen (18 Valenzelektronen und $4\mu_B$) sind PdMnSb , PtMnSb und AuMnSn .

Bojin und Hoffmann berichteten über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in den so genannten RME-Phasen.^[197] Es gibt mehr als 2000 Verbindungen mit einem RE/M/E-Verhältnis von 1:1:1 (RE: Seltenerdmetall, M: Übergangsmetall, E: Hauptgruppenmetall). Diese Phasen sind wegen ihrer interessanten elektronischen und magnetischen Eigen-

schaften bekannt. Sieht man von den f-Elektronen der Seltenerdmetalle ab, so ist die häufigste Valenzelektronenzahl 18–19 Valenzelektronen pro Formeleinheit bei den RME-Verbindungen, die in ZnS-Struktur kristallisieren (AB-Schichtabfolge der anionischen Schicht: Wurtzitstruktur; ABC-Schichtabfolge: Zinkblendestruktur). Die Wurtzitstruktur hat im Gegensatz zur Zinkblendestruktur ein freies c/a -Verhältnis und einen freien z -Parameter, der die Wellung der Schichten bestimmt. In extremen Fällen erhält man eine Graphitstruktur (AlB_2 -Struktur) oder ein Wurtzitanionengitter. Die f-Elektronen des Seltenerdmetalls sind stark lokalisiert und werden daher nicht als Valenzelektronen betrachtet. Abhängig von den Ionenradien der Seltenerdmetalle kristallisiert die Verbindung entweder in der kubischen oder in der mehr oder weniger gewellten, hexagonalen Struktur.

Annähernd 50 hexagonale Verbindungen kristallisieren in der LiGaGe -Struktur, die als mit RE^{n+} -Ionen gefüllte $[\text{ME}]^{n-}$ -Wurtzituinterstruktur beschrieben werden kann.^[63] Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, dass viele Verbindungen, denen früher eine CaIn_2 -Struktur (statistische Verteilung von X- und Y-Atomen) zugewiesen worden war, tatsächlich eine LiGaGe -Struktur aufweisen (X und Y auf verschiedenen Gitterpositionen).^[198–200] Schon vorher wurde mehrfach erwähnt, dass 18-Valenzelektronen-Verbindungen mit LiGaGe -Struktur Spezies mit abgeschlossener Schale, nichtmagnetisch und halbleitend oder wenigstens mit einer Pseudobandlücke bei der Fermi-Energie sind.^[63] Die elektronische Struktur hängt auch stark vom z -Parameter ab. Wenn die Schichten planar sind (graphitische Schichten), dann findet eine Bindungswechselwirkung ausschließlich innerhalb der Schichten statt. Für den Fall der 18 Valenzelektronen ist die elektronische Struktur zweidimensional und zeigt nur eine Pseudobandlücke bei E_F . Erhöht man die Wechselwirkung zwischen den Schichten in der dritten Dimension durch Wellung der Schichten, kann sich bei E_F eine Bandlücke öffnen und halbleitendes Verhalten entstehen.

In Anlehnung an die oben eingeführte Notation kann hexagonales GdAuSn als $[\text{Gd}]^{3+}$ in der $[\text{AuSn}]^{3-}$ -Unterstruktur beschrieben werden. An dieser Verbindung ist eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden.^[200–202] Diese Interpretationen wurden allerdings nur durch Pulverröntgendiffraktometrie gestützt, die keine genauen Strukturparameter liefern konnte, die für eine Bandstrukturanalyse nötig gewesen wären. Zukünftige Arbeiten müssen sich daher auf die Präparation und Charakterisierung von Einkristallen konzentrieren.

6.5. Heusler-Verbindungen

Das Potenzial der Heusler-Verbindungen der Zusammensetzung X_2YZ (X, Y = Übergangsmetalle, Z = Hauptgruppenelement) als halbmetallische Ferromagneten ist seit mehr als zwanzig Jahren bekannt. Kübler et al. erkannten als erste, dass die Minoritätsspindichte bei der Fermi-Energie im Fall von Co_2MnAl und Co_2MnSn nahezu verschwindet.^[62] Sie schlossen auf besondere Transporteigenschaften in diesen Heusler-Verbindungen, da nur die Majoritätszustandsdichte zum Transport beiträgt. Viele der magnetischen Heusler-

Verbindungen weisen eine vollständige Spinpolarisation bei der Fermi-Energie auf.^[57,69,203,204]

Wegen der zunächst entmutigenden Ergebnisse mit Heusler-Verbindungen in GMR-Vielfachschichtsystemen war die Zahl der auf diesem Gebiet arbeitenden Gruppen klein. Mit der Entdeckung eines hohen negativen Magnetwiderstands von $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ zusammen mit dem Erfolg der TMR-Funktionseinheiten wuchs jedoch das Interesse an den Heusler-Verbindungen. Bandstrukturrechnungen unter Annahme geordneter Heusler-Verbindungen Co_2CrAl und $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ sagten eine vollständige Spinpolarisation bei der Fermi-Energie vorher.^[37] Bei $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (CCFA) lässt eine Spitze in der Zustandsdichte auf einen halbmetallischen Ferromagneten mit Van-Hove-Singularität in der Nähe der Fermi-Energie im Majoritätsspinkanal und einer Lücke im Minoritätsspinkanal schließen. Diese besondere Bandstruktur macht $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ zu einem Kandidaten für ein hohes Magnetwiderstandsverhältnis. Tatsächlich wurde in gepressten Pulvern in einem niedrigen Magnetfeld von 0.1 T bei Raumtemperatur ein Magnetwiderstand von 30 % gefunden.^[37] Dieser Befund war der Ausgangspunkt für umfassende Arbeiten zum Verständnis der außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$.

Bandstrukturrechnungen belegten den halbmetallisch-ferromagnetischen Charakter der Cr-reichen Verbindungen.^[69,205–208] Zhang et al. fanden, dass Co_2CrAl ein halbmetallischer Ferromagnet mit einem magnetischen Moment von $3\mu_B$ in Einklang mit der Slater-Pauling-Regel ist.^[208] Unter Verwendung von „Überstrukturrechnungen“, untersuchten Kobayashi et al. $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ für verschiedene Werte von x .^[209] Bei $x > 0.625$ wird der halbmetallisch-ferromagnetische Charakter zerstört. Das Ersetzen von Cr durch Fe kann als Elektronendotierung angesehen werden, weshalb eine Fe-Substitution einem „Verstimmen“ der elektronischen Eigenschaften, d. h. einer Verschiebung der Van-Hove-Singularität relativ zur Fermi-Energie, entspricht. Allerdings muss man bedenken, dass ein solches Starre-Bänder-Modell oft zu einfach für eine Vorhersage der korrekten Ergebnisse einer derartigen Dotierung ist.^[69,207] Bandstrukturrechnungen für die ungeordnete Variante belegen sowohl ein stark reduziertes magnetisches Moment als auch den Verlust des halbmetallisch-ferromagnetischen Charakters. Unter Verwendung der Methode des kohärenten Potentials (coherent potential approximation, CPA) untersuchten Miura et al. die Auswirkung der Unordnung auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$.^[206] Dabei fanden sie, dass die Verbindung die komplette Spinpolarisation bis zu einer B2-artigen Unordnung von annähernd 10 % (das entspricht einer kleinen Mischung von Atomen in der Y- und Z-Position) beibehält.^[206,207] Die Spinpolarisation bleibt sogar für die völlig ungeordnete B2-Legierung hoch. Geringe Unordnung von Co- und Cr- (oder Fe-)Atomen reduziert die Spinpolarisation viel stärker. Unter Verwendung von Punktkontaktspektroskopie haben Clifford et al. für $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ eine Spinpolarisation von bis zu 80 % gefunden.^[210] Galanakis untersuchte zusätzlich zu den Volumeneigenschaften auch den Einfluss von Oberflächenzuständen auf die halbmetallisch-ferromagnetischen Eigenschaften in Heusler-Verbindungen^[211] und berichtete, dass Co_2CrAl mit einer CrAl-

Oberfläche sich anders als alle anderen Heusler-Verbindungen verhält, dass hier nämlich bei CrAl-terminierten Oberflächen die halbmetallisch-ferromagnetischen Eigenschaften erhalten bleiben.

Co_2CrAl hat ein gemessenes magnetisches Moment von ca. $1.56\mu_B$ pro Formeleinheit, wie schon Buschow und van Engen beobachteten.^[195] Man vermutete, dass hauptsächlich die Co-Atome das magnetische Moment in diesem Material tragen, während der Beitrag der Cr- und Al-Atome klein ist. Nach den jüngsten Bandstrukturrechnungen sollten alle Konstituenten der Verbindung ein magnetisches Moment tragen: pro Atom $0.77\mu_B$ für Co, $1.63\mu_B$ für Cr und $-0.10\mu_B$ für Al. Für das Gesamtmoment ergäbe sich damit ein Wert von $3\mu_B$ pro Formeleinheit, in Übereinstimmung mit der Slater-Pauling-Regel für das magnetische Moment m von halbmetallisch-ferromagnetischen Heusler-Verbindungen aus 3d-Übergangsmetallen [$m = N - 24$ (in μ_B); N : Gesamtzahl der Valenzelektronen – 4s, 3d bei den 3d-Übergangsmetallen und 3s, 3p bei Al] [Gl. (10)]. Mehreren Bandstrukturrechnungen zufolge hat Co_2CrAl einen halbmetallisch-ferromagnetischen Charakter in der Zustandsdichte. So hat es eine Lücke am Fermi-Niveau im Minoritätsband und eine hohe Zustandsdichte im Majoritätsband. Diese Eigenschaft bleibt erhalten, wenn Cr teilweise durch Fe ersetzt wird. Eine solche Fe-Dotierung ist demnach vielversprechend für die Feineinstellung der elektronischen Eigenschaften, d. h. für das Verschieben einer Van-Hove-Singularität zur Fermi-Kante. Erwartungsgemäß findet man durch Bandstrukturrechnungen, dass ein unflexibles Bändermodell zu einfach ist, um das Ergebnis einer solchen Dotierung korrekt vorherzusagen.^[69,207]

Ein Vergleich der experimentellen Befunde mit den Rechnungen macht deutlich, dass eine Unordnung auf den Gitterpositionen die größte Hürde für die Herstellung von halbmetallisch-ferromagnetischen Verbindungen, insbesondere von Filmen ist. Die Herstellung von L₂₁-geordneten $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ -Filmen ist besonders schwierig. Während die Unordnung, die durch einen kleinen partiellen Austausch von Cr/Fe gegen Al-Atome (B2-Struktur) herrührt, die Spinpolarisation nicht oder nur leicht beeinflusst, zerstört ein Austausch von Co-Atomen gegen Cr, Fe oder Al (A2-Struktur) den halbmetallisch-ferromagnetischen Charakter sofort. Die elementspezifische Messung des Cr-Momentes eignet sich gut für die Charakterisierung gerade dieses Typs von Unordnung in $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$.^[207,212,213]

Die Familie der X₂YZ-Heusler-Verbindungen ist sehr groß, aber es gibt nur wenige Mitglieder, die halbmetallischen Ferromagnetismus zeigen und die nicht auf Verbindungen mit X = Co basieren. Als erster berichteten Webster et al. über Experimente mit Co-basierten Verbindungen.^[214,215] Seitdem haben gerade auch die Co- und Mn-basierten Heusler-Verbindungen großes Interesse gefunden, auch wegen ihrer hohen Curie-Temperaturen (über 900 K; siehe Lit. [71,72], zit. Lit.). Eine dieser Verbindungen, Co_2MnSi , ist ein interessanter Kandidat für viele spinabhängige Anwendungen. Zwar gibt es in einigen Fällen starke Hinweise auf halbmetallisch-ferromagnetisches Verhalten bei Heusler-Verbindungen, allerdings fehlt trotz der vielen Arbeiten zu Co- und Mn-haltigen Heusler-Verbindungen immer noch ein eindeutiger Beweis dafür, besonders bei hohen Temperaturen. Ein

solcher Nachweis könnte mit Co_2FeSi geführt werden, das die bisher höchste Curie-Temperatur und das höchste magnetische Moment in Heusler-Verbindungen aufweist.^[52, 216–218]

Die elektronische Struktur spielt eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Heusler-Verbindungen und für die Vorhersage von halbmetallischem Ferromagnetismus. Bandstrukturrechnungen müssen daher sorgfältig durchgeführt werden, und alle Näherungen müssen bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Die ersten Versuche einer Berechnung der Bandstruktur Co-basierter Verbindungen zeigten keinen halbmetallischen Ferromagnetismus.^[219] Diese Berechnungen ergaben ein Minimum in der Zustandsdichte bei E_F , allerdings kreuzten die Minoritätsbänder die Fermi-Energie. Damals basierten die Rechnungen auf einem sphärischen Potential, und das Austausch-Korrelationspotential der Näherung der lokalen Spindichte (LSDA) wurde in einer eher einfachen Form verwendet.^[220–223] Die ersten klaren Hinweise auf halbmetallischen Ferromagnetismus in Co- und Ru-basierten Heusler-Verbindungen wurden von Ishida et al. bei Co_2MnZ und Ru_2MnZ ($Z = \text{Al, Si, Sn, Sb}$) gefunden.^[224, 225] Allerdings fanden Mohn et al. selbst unter Verwendung eines Potentials mit voller Kristallsymmetrie (volles Potential) zwar einen magnetischen Grundzustand für Co_2TiZ ($Z = \text{Al, Sn}$), aber keinen halbmetallisch-ferromagnetischen Zustand.^[226]

Galanakis et al. berichteten über halbmetallisch-ferromagnetisches Verhalten in verschiedenen X_2YZ -Verbindungen, aber nicht für Co-Verbindungen mit $Y = \text{Ti}$ oder Fe .^[203] Ihre Ergebnisse sind in Einklang mit denen für $Y = \text{Mn}$ -Verbindungen, die von Picozzi et al. unter Verwendung der Gradientenkorrektur (GGA) anstelle der reinen LSDA berechnet wurden.^[204] In der generalisierten GGA von Perdew et al. wird nicht nur das Austausch-Korrelationsfunktional der lokalisierten Dichtenäherung, wie in der reinen LSDA, sondern zusätzlich auch ihr Gradient berücksichtigt.^[227–230] Unter Verwendung eines sphärischen Potentials und der GGA gelingt es nicht, den halbmetallisch-ferromagnetischen Zustand für Co_2FeAl zu verifizieren;^[206, 231] in GGA-Rechnungen unter Verwendung des vollen Potentials erhält man allerdings einen halbmetallisch-ferromagnetischen Grundzustand für die komplette Serie $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$.^[69] Dies verdeutlicht, dass der korrekte elektronische Grundzustand nur aus Bandstrukturrechnungen erhalten wird, in die das volle Potential und die generalisierte Gradientennäherung mit einbezogen sind.

Mit dieser Information wurden nun die Eigenschaften der Co-basierten Heusler-Verbindungen berechnet, wobei man fand, dass die meisten Co-basierten Heusler-Verbindungen der Slater-Pauling-Regel folgen. Allerdings bleibt die Frage

offen, wie die Elektronen verteilt werden müssen, damit ein halbmetallischer Ferromagnetismus entsteht. Die s- oder p-Elektronen tragen nicht zum magnetischen Moment bei, sodass es ausreicht, die d-Elektronen zu berücksichtigen. Diese sind ausreichend lokalisiert, sodass man sie den verschiedenen Atomen zuordnen kann, während die meisten sp-Elektronen vollständig delokalisiert sind. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 zusammengefasst. In der gesamten Serie

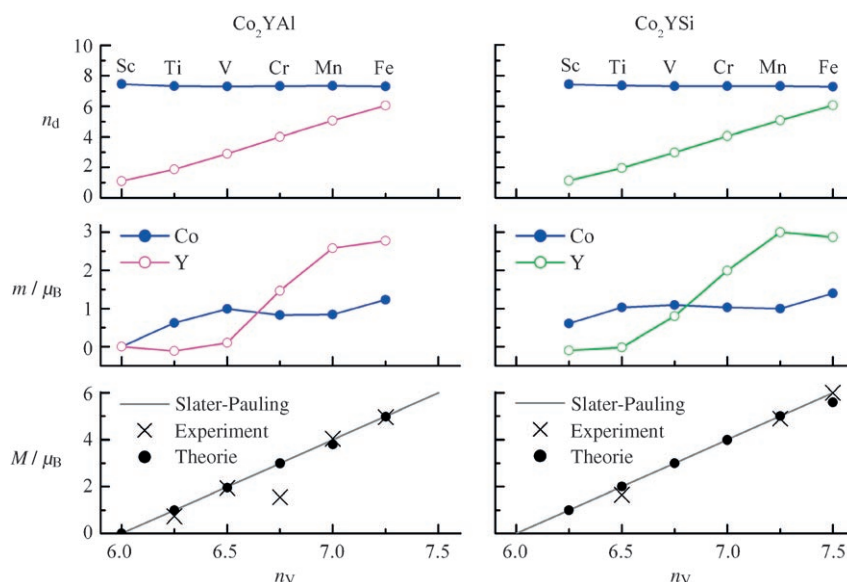


Abbildung 37. Verteilung der 3d-Elektronen (oben) und des magnetischen Moments pro Atom (Mitte) als Funktion des Mittelwerts der Valenzelektronen pro Atom in Co_2YAl (links) und Co_2YSi (rechts; $Y = \text{Sc-Fe}$). Vergleich der experimentellen und berechneten magnetischen Momente pro Formeleinheit mit der Slater-Pauling-Regel (unten).

Co_2YZ ($Y = \text{Sc, ... Fe}$ und $Z = \text{Al, Si}$) findet man, dass annähernd 7.3 d-Elektronen an Co lokalisiert sind, d.h., Co weist immer eine ungefähre $d^{7.5}$ -Konfiguration auf. Die Zahl der d-Elektronen an Y wächst linear mit der Ordnungszahl, was zu den Konfigurationen $\text{Sc}(d^1)$, ..., $\text{Fe}(d^6)$ für die ganze Serie von 3d-Übergangsmetallatomen an den Y-Positionen führt. Das magnetische Moment auf den Co-Positionen ist annähernd $1\mu_B$ bei Co_2YSi im Fall von $Y = \text{Ti, ... Mn}$ und etwas niedriger bei Co_2YAl mit $Y = \text{V, ... Fe}$. Ungeachtet des vorhandenen Z-Elements (Si oder Al) tragen die Y-Elemente Sc und Ti nicht zum magnetischen Moment bei. Allerdings folgt das Gesamtmoment immer der Slater-Pauling-Regel, was für das Moment des Cobalts bedeutet, dass es abhängig vom Z-Element reduziert ist, wenn Y ein leichtes Übergangsmetall ist. Für die übrigen Y-Elemente (V, ..., Fe) variiert das Moment abhängig vom Z-Element zwischen 0 und $4\mu_B$. Bei Co_2FeSi muss auch das Moment am Co größer werden, da sonst nicht das erwartete Gesamtmoment von $6\mu_B$ erreicht werden kann. Allerdings liefert gerade für diese Verbindung auch die LSDA-GGA-Rechnung das falsche magnetische Moment, sogar im Fall der Rechnung mit vollem Potential. Aus dem Verhalten des dem Co zugeordneten magnetischen Moments (annähernd $1\mu_B$) wird deutlich, dass die Wechselwirkung zwischen den Co-Atomen eine wichtige

Rolle für den halbmagnetischen Ferromagnetismus in Co-basierten Verbindungen spielt. Diese Wechselwirkung ist in $C1_b$ -Verbindungen nicht vorhanden.

Für die Erklärung der magnetischen Eigenschaften von Co_2FeSi ^[52] müssen an diesem Punkt eine partielle Lokalisation der d-Elektronen und deren Korrelationen diskutiert werden. Die relative Bedeutung des itineranten gegenüber dem lokalisierten Magnetismus der d-Elektronen in Metalllegierungen wurde schon von Slater,^[49,232] van Vleck^[233,234] und Goldmann^[235] diskutiert. Wie zuerst von Pauling für den Fall des Cu_2MnAl angemerkt wurde,^[50] sind lokalisierte Momente in Heusler-Verbindungen unumstritten, während andererseits die d-Elektronen in Metallen delokalisiert sind. Die Frage nach Korrelationen in Übergangsmetallverbindungen stellt sich wie folgt: In welchen Ausmaß bleiben trotz Abschirmung durch delokalisierte Elektronen die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den d-Elektronen bestehen, sodass die wichtigen atomaren Eigenschaften wie die Hund'sche Regel erhalten bleiben und teilweise die magnetischen Eigenschaften mitbestimmen?^[236]

Zur Beantwortung dieser Frage wurden Bandstrukturrechnungen auf Basis der LDA + U -Methode^[237] durchgeführt, der einfachsten und populärsten Methode zur Einbeziehung von Elektron-Elektron-Korrelationen auf der Übergangsmetallposition.^[238] Die LDA + U -Methode berücksichtigt eine Bahnabhängigkeit der Coulomb- und Austauschwechselwirkung, die in der reinen LSDA-Näherung nicht in Betracht gezogen wird. Die effektive Coulomb-Austauschwechselwirkung, $U_{\text{eff}} = U - J$, wurde zur Repräsentation der Korrektur für die doppelt gezählten Terme verwendet; U entspricht dem Coulomb- und J dem Austauschintegral. Die Rechnungen wurden für die Serie $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ ($0 \leq x \leq 1$) durchgeführt. Unabhängig vom Fe-Gehalt x wurden folgende Werte für U_{eff} gewählt: $U_{Co} = 1.9$, $U_{Fe} = 1.795$ und $U_{Mn} = 1.768$ eV. In vorausgegangenen Arbeiten war festgestellt worden, dass genau mit diesen semi-empirischen Werten der experimentelle magnetische Zustand von Co_2MnSi und Co_2FeSi mit der LDA + U -Methode beschrieben werden konnte.^[238] Diese Werte entsprechen den von Bandyopadhyay und Sarma ermittelten Werten für die Coulomb-Wechselwirkung U_{dd} zwischen d-Elektronen in den elementaren 3d-Übergangsmetallen und wurden von diesen Autoren bereits vor der Einführung der LDA + U -Methode berechnet.^[239]

Die Kurve aus den LDA + U -Rechnungen für das magnetische Moment $m(x)$ als Funktion des Eisengehalts x (Abbildung 38) folgt nahezu der Slater-Pauling-Kurve und stimmt gut mit den experimentellen Befunden überein. Man findet eine Verschiebung der Minoritätsbandlücke relativ zur Fermi-Energie von der oberen Kante des Minoritätsvalenzbandes für Co_2MnSi zur unteren Kante des Minoritätsleitungsbandes für Co_2FeSi . Anders als bei Rechnungen, die die atomaren Korrelationen vernachlässigen, bleibt $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ über den gesamten Bereich von x für einen einzigen Satz von Coulomb-Austauschparametern U_{eff} halbmagnetisch-ferromagnetisch. Dies bestätigt die Vermutung, dass Elektron-Elektron-Korrelationen in Heusler-Verbindungen nicht zu vernachlässigen sind.

Die elektronische Struktur der Substitutionsserie $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ wurde kürzlich mit hochauflösender Hoch-

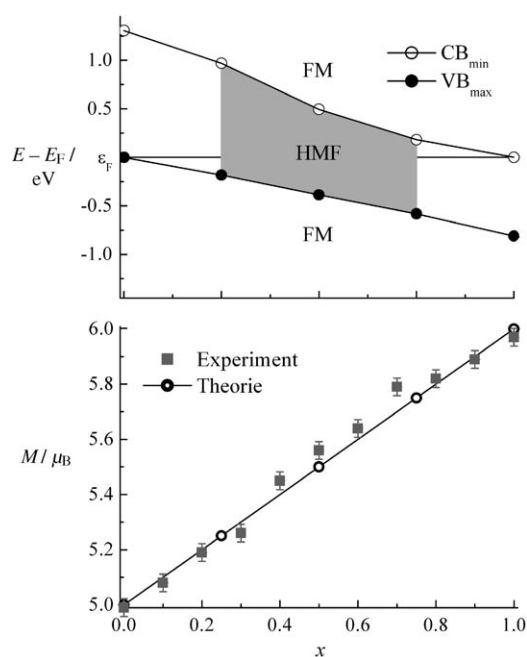


Abbildung 38. Magnetisches Moment M und Minoritätsbandlücke in $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$. HMF = halbmagnetischer Ferromagnetismus, FM = Ferromagnetismus, CB = Leitungsband, VB = Valenzband. Unten: Vergleich des experimentellen und berechneten magnetischen Momentes pro Formeleinheit mit der Slater-Pauling-Regel.

energie-Photoemissionsspektroskopie (HXP) untersucht.^[240,241] Die hohe Photonenenergie von 8 keV gewährleistet eine wirkliche Volumenempfindlichkeit für das Valenzbandspektrum aufgrund der großen Austrittstiefe der emittierten Elektronen (115 Å). In Abbildung 39 wird das HXP-Valenzbandspektrum mit der berechneten Gesamtzustandsdichte verglichen.

Die HXP-Photoelektronenspektren stimmen gut mit den berechneten Zustandsdichten überein und rechtfertigen somit im nachhinein die Verwendung des LDA + U -Schemas.

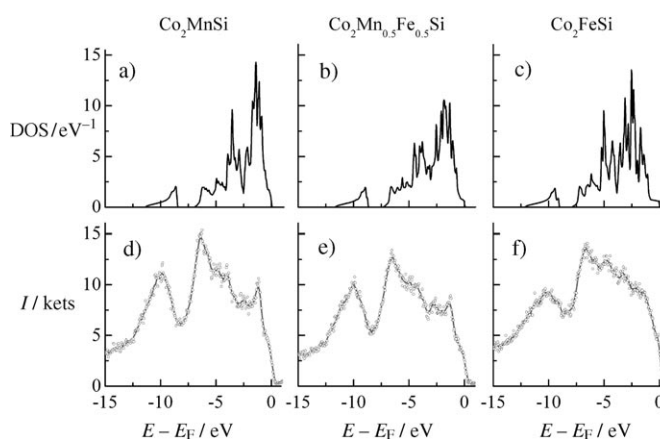


Abbildung 39. Gewichtete Gesamtzustandsdichten (a–c) und HXP-Valenzbandspektrum (d–f) von $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ für $x = 0$ (a,e), 0.5 (b,e) und 1 (c,f).

Im Besonderen sei auf die Gestalt der Spektren nahe der Fermi-Energie hingewiesen, die nur unter Annahme einer Bandlücke in der Minoritätszustandsdichte erklärt werden kann und so ein indirekter Beleg für den durch Photoemission bestimmten, halbmetallisch-ferromagnetischen Zustand in allen drei Verbindungen ist. Für den Beweis der Bandlücke sind allerdings spinaufgelöste Photoemissionsspektren bei hohen Energien sehr wünschenswert.

6.6. Magnetwiderstand in halbmetallisch-ferromagnetischen intermetallischen Verbindungen

Aus den TMR-Daten mit einer Elektrode, die auf einem Co_2MnSi -Film basierte, haben Schmalhorst et al. auf eine Spinpolarisation von 61 % an der Barrierengrenzfläche geschlossen.^[242,243] Zwar wurde die gewünschte Spinpolarisation von 100 % nicht erreicht, immerhin war dieser Wert aber größer als der maximale Wert von 55 % effektiver Spinpolarisation bei einer Reihe von Übergangsmetalllegierungen mit 3d-Übergangsmetallen in Kombination mit Al_2O_3 -Barrieren.^[244] Mehrere Arbeitsgruppen konnten Tunnelkontakte mit $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ -Elektroden herstellen.^[245–247] Spinventilartige Tunnelkontakte aus $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}-\text{AlO}_x$ (1.4 nm)-CoFe-Schichten wurden bei Raumtemperatur durch Zerstäubung auf einem thermisch oxidierten Si-Substrat ohne Pufferschicht aufgebracht.^[246] In diesem Fall hatten die polykristallinen $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ -Filme eine B2-artige Struktur. Ein maximaler TMR wurde für $x = 0.4$ ^[246] mit Werten von 19 % bei Raumtemperatur und 27 % bei 5 K gemessen. Das TMR-Verhältnis von 27 % entspricht einer Spinpolarisation von 30 % für $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ unter Annahme einer Spinpolarisation von 50 % für die CoFe-Legierung in der Jullière-Gleichung.

Auf Al_2O_3 (110) wurden Tunnelkontakte aus $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}-\text{AlO}_x$ (1.4 nm)-Co präpariert.^[248] In diesem Fall wurden die Filme bei 600 K zerstäubt, einer Temperatur weit unterhalb der optimalen Wachstumstemperatur von 1000 K, und zeigten zwar eine gleichmäßige Oberfläche, waren aber polykristallin.^[247] Das maximale TMR-Verhältnis beträgt 10.8 % bei 4 K und 6 % bei Raumtemperatur, Werte, die kleiner sind als die in Lit. [246] für ähnliche Elektroden. In Lit. [248] war die Co-Elektrode nicht optimiert, sodass ein Umschalten der beiden Elektroden in einem kritischen Feld nicht vermieden werden konnte, was vielleicht die Ursache für diesen Unterschied ist. Die beobachteten Magnetisierungskurven im Nullfeld weisen darauf hin, dass die beiden Elektroden nicht vollständig antiparallel ausgerichtet waren, was zu einem verminderten TMR führte.

Kürzlich erhielten Marukame et al. ein TMR-Verhältnis von 240 % bei 4.2 K in einem $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}-\text{MgO}-\text{CoFe}$ -Tunnelkontakt.^[249] Dieser Wert entspricht einer Spinpolarisation von 79 % bei tiefen Temperaturen (50 % bei Raumtemperatur), übereinstimmend mit den Rechnungen für die ungeordnete B2-Legierung. Der höchste TMR bei Raumtemperatur wurde von Inomata und Mitarbeitern unter Verwendung der quaternären Heusler-Verbindung $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ gefunden.^[250] Die gut geordneten L_{21} -Proben zeigten ein TMR-Verhältnis von 180 % bei 300 K. Magnetische Tunnel-

kontakte mit der Stapelstruktur $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{MnSi}$ haben einen extrem großen Tunnelmagnetwiderstand von 570 % bei niedrigen Temperaturen, der höchste TMR-Effekt mit einer amorphen Al-O-Tunnelbarriere, von dem bisher berichtet wurde.^[251] Ihre Temperaturabhängigkeit ist allerdings ungünstiger als die von Tunnelkontakten mit $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ oder $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ -Elektroden. Die Spannungsabhängigkeit der Tunnelleitfähigkeit lässt auf eine halbmetallisch-ferromagnetische Lücke von 350–400 meV mit einer Energieseparation von 10 meV zwischen der Fermi-Energie und der unteren Bandkante des Leitungsbandes in Co_2MnSi schließen.^[252] Vielleicht bietet die geringe Energieseparation zwischen der Fermi-Energie und der Bandkante eine Erklärung für die unvorteilhafte Temperaturabhängigkeit des TMR-Verhältnisses. Die Entwicklung des TMR innerhalb der letzten acht Jahre ist in Abbildung 40 dargestellt.

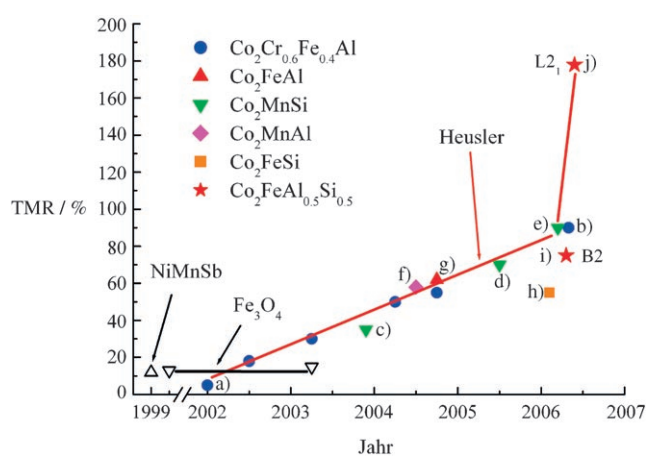


Abbildung 40. Entwicklung des TMR bei Raumtemperatur seit 1999 unter Verwendung halbmetallischer Ferromagnete. Literatur: a) [245]; b) [263]; c) [264]; d) [265]; e) [251]; f) [266]; g) [267]; h) [268]; i) [269]; j) [250].

Es gibt einige kovalente halbmetallische Ferromagnete, die einen CMR aufweisen. Viele Verbindungen mit C_{1b} -Struktur und einige mit Heusler-Struktur sind halbleitend^[58,59,253,254] und zeigen einen Halbleiter-Metall-Übergang bei Dotierung mit Elektronen oder Löchern. Einige von ihnen werden halbmetallische Ferromagnete und zeigen einen vergleichbaren Magnetwiderstand wie die Manganite. Große Magnetwiderstände wurden in dotiertem Fe_2VAl ,^[255] Fe_2VGa ,^[255] $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{Si}$,^[256] Co_2TiSn ,^[257] $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ ^[258] und RENiSb ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)^[258,270] beobachtet. Zum Beispiel wurde ein CMR-Verhältnis von 40 % in $\text{Fe}_{2.1}\text{V}_{0.9}\text{Al}$ bei 4 K gefunden.^[253] RENiSb ($\text{RE} = \text{Seltenerdelement}$) sind Halbleiter oder Halbmetalle.^[258,259]

Die festen Lösungen $\text{NiTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ und $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ wurden von Pierre et al.^[260] als CMR-Verbindungen ausgemacht. Wie die magnetischen Messungen und die elektronischen Bandstrukturechnungen zeigen, sind die $\text{Mn}(3d)$ -Zustände bei niedrigem Mn-Gehalt lokalisiert. In $\text{CoV}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ wachsen die magnetischen Wechselwirkungen für $x \approx 0.4$ stark an, und halbleitendes Verhalten wird zwischen $x = 0.35$

und 0.45 beobachtet. Die Autoren erklärten dieses Verhalten mit der Anderson-Lokalisierung der d-Zustände in diesen ungeordneten Legierungen. Große Magnetwiderstände wurden in einigen Phasen nahe der Temperatur beobachtet, bei der magnetische Ordnung eintritt.^[258] Der CMR in $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ ist überraschend, da CoVSb und CoMnSb Metalle sind. Allerdings weist ein sorgfältiges Studium der Bandstruktur von $\text{CoV}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ auf eine Van-Hove-Singularität bei E_F hin – eine mögliche Erklärung für das außergewöhnliche Verhalten.

7. Schlussfolgerungen – gibt es ein einfaches Rezept?

Die gezielte Ausprägung bestimmter Eigenschaften in anorganischen Verbindungen über das Materialdesign bleibt ein Ziel der Materialwissenschaft, von einem bedeutenden Durchbruch scheint man allerdings immer noch weit entfernt zu sein. Eine realistische Vorgabe ist es, vorhandene Materialien auf interessante Eigenschaften wie halbmagnetischen Ferromagnetismus, Supraleitung und einen kolossalen Magnetwiderstand zu untersuchen. Eine andere Möglichkeit ist das sorgfältige Studium der Kristallstruktur und elektronischen Struktur von Materialien, die als Kandidaten für die erwähnten Eigenschaften gelten.

Es gibt schon einige Versuche, ein „Rezept“ zur Identifizierung von halbmagnetischem Ferromagnetismus (siehe Lit. [3,35,98]) und von Verbindungen mit CMR-Effekt zu entwickeln.^[36,261] Alle diese Ideen basieren auf der Analyse der elektronischen Struktur von verschiedenen Verbindungen und werden abhängig vom wissenschaftlichen Hintergrund der beteiligten Wissenschaftler eher chemisch oder eher physikalisch interpretiert. Mithilfe von Bandstrukturrechnungen auf der Basis von Dichtefunktionalrechnungen haben Felser et al. systematisch die elektronische Struktur vieler CMR-Materialien untersucht.^[36] Außer der dominanten ferromagnetischen Kopplung konnten auch bestimmte Merkmale der spinpolarisierten elektronischen Struktur verschiedener Verbindungen mit kolossalem Magnetwiderstand identifiziert werden. Dazu zählt die Regel, dass zwei Bänder eine entscheidende Rolle spielen: ein lokalisiertes magnetisches Band unterhalb der Fermi-Energie und ein anderes Band, das ein (wahrscheinlich) breiteres Leitungsband ist, das durch das erste Band polarisiert ist. Auch elementares Gd, das als Element den höchsten Magnetwiderstand unter allen Elementen aufweist, hat zwei solche Bänder. Dagegen haben ferromagnetische Metalle wie Fe (mit einem sehr kleinen MR-Verhältnis) keine derartigen separierten, lokalisierten magnetischen sowie ausgedehnten leitenden Bänder. Es ist nicht klar, wie die Spindifferenzierung induziert wird, allerdings spielen anscheinend Strukturmerkmale wie eine niedrige Dimensionalität eine Rolle. Dies kann sich in Form von Instabilitäten in der elektronischen Struktur äußern, die durch Van-Hove-Singularitäten in der Nähe der Fermi-Energie verursacht werden. Das Zweibändermodell für einen kolossalen Magnetwiderstand steht auch in Beziehung mit dem Zweibändermodell nach Simon für die Supraleitung.^[261]

8. Zusammenfassung

In diesem Aufsatz wurden Ideen zum Design von Materialien für die Spintronik präsentiert. Die Kombination von Synthese und Berechnung der elektronischen Bandstruktur ist ein leistungsfähiges Mittel zur Identifizierung nützlicher Materialien. Die CMR-Verbindungen wurden auf der Basis der verschiedenen Klassen von Materialien wie den Manganimen, Ruddlesden-Popper-Verbindungen, Pyrochloren, Spinellen, Seltenerd- und Zintl-Verbindungen diskutiert. Die Ähnlichkeiten der elektronischen Strukturen von Materialien mit einem CMR oder Supraleitung halfen dabei, einige dieser Verbindungen zu identifizieren. Die Rolle der ferromagnetischen Halbleiter wurde für einige Beispiele, von Oxiden bis hin zu dotierten Halbleitern, diskutiert. Weiterhin wurden die Voraussetzungen für die Entstehung von halbmagnetischem Ferromagnetismus als einer wichtigen Eigenschaft für die Spintronik besprochen. Besondere Aufmerksamkeit galt chemischen Aspekten, wie der Bedeutung von Kovalenz und Ionizität von Oxiden, Cl_b - und Heusler-Verbindungen.

Das Fazit lautet: Das Design neuer Materialien für die Spintronik bleibt eine Herausforderung für die Festkörperchemie.

Alle hier vorgestellten Rechnungen wurden mit Wien2K durchgeführt.^[262] Wir danken H. A. Dürr (Berlin), M. Greenblatt (Rutgers), Y. Hwu (Taipei, Taiwan), K. Kobayashi (Japan), H.-J. Lin (Hsinchu, Taiwan), J. Morais (Porto Alegre, Brazil), R. Seshadri (Santa Barbara, USA), A. Simon (Stuttgart) und F. Casper, A. Jung, V. Jung, H. C. Kandpal, K. Kroth, V. Ksenofontov, G. Schönhense, H. Spiering, U. Stumm, W. Tremel, S. Wurmehl (Mainz) für Ihre Unterstützung bei Theorie und Experimenten sowie für die hilfreichen Diskussionen. Der Unterstützung durch die Mitarbeiter der Synchrotron-Einrichtungen BESSY (Berlin), LNLS (Campinas, Brasilien), NSRRC (Hsinchu, Taiwan) und SPRING-8 (Japan) waren wir immer sicher, ihnen sei hier herzlich gedankt. Diese Arbeit wurde finanziell durch die DFG in Rahmen der Forschergruppe FG 559 TP1 und TP7 wie auch durch den DAAD – PROBRAL (Contr. No.: 167-04) unterstützt.

Eingegangen am 9. Mai 2006

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **2004**, 76, 323.
- [2] P. Sharma, *Science* **2005**, 307, 513.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 2024.
- [4] W. Thomson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1857**, 8, 546.
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 4828.
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2472–2475.
- [7] P. Ball, *Nature* **2000**, 404, 918.
- [8] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2331.
- [9] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science* **1994**, 264, 413.
- [10] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, R. Mahesh, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2421.

- [11] X. J. Chen, H.-U. Habermeyer, C. C. Almasan, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 132407.
- [12] P. D. Battle, S. J. Blundell, D. E. Cox, M. A. Green, J. E. Millburn, P. G. Radaelli, M. J. Rosseinsky, L. E. Spring, J. Singleton, J. F. Vente, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, 453, 331.
- [13] G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273.
- [14] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, *Science* **1997**, 277, 546.
- [15] A. P. Ramirez, R. J. Cava, J. Krajewski, *Nature* **1997**, 386, 156.
- [16] J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, J. Z. Liu, R. N. Shelton, D. J. Webb, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 459.
- [17] G. A. Petrakovskii, L. I. Ryabinkina, N. I. Kiselev, D. A. Velikanov, A. F. Bovina, G. M. Abramova, *JETP Lett.* **1999**, 69, 949.
- [18] C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 19.
- [19] M. R. Oliver, J. O. Dimmock, A. L. McWhorter, T. B. Reed, *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 1078–1098.
- [20] S. von Molnar, A. Briggs, J. Flouquet, G. Remenyi, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 706.
- [21] K. McEwen, G. D. Webber, L. W. Roeland, *Physica B* **1977**, 86–88, 531.
- [22] H. Kim, M. M. Olmstead, P. Klavins, D. J. Webb, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3382.
- [23] D. Sánchez-Portal, R. M. Martin, S. M. Kauzlarich, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 144414.
- [24] J. S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 381.
- [25] P. M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rev. B* **1973**, 7, 318.
- [26] M. Jullière, *Phys. Lett. A* **1975**, 54, 225.
- [27] S. Maekawa, U. Gähvert, *IEEE Trans. Magn.* **1982**, 18, 707.
- [28] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 3272.
- [29] T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 139, L231.
- [30] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 233.
- [31] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S.-H. Yang, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 862.
- [32] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, L588.
- [33] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 868.
- [34] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, M. A. Bari in *Lecture Notes in Physics*, Vol. 595 (Hrsg.: C. Berthier, L. P. Levy, G. Martinez), Springer, Heidelberg, **2002**, S. 377.
- [35] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* **1998**, 395, 677.
- [36] C. Felser, R. Seshadri, *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, 2, 677.
- [37] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gülich, V. Beaumont, F. Studer, R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 646.
- [38] T. Block, S. Wurmehl, J. Windeln, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 202504.
- [39] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3745.
- [40] V. A. Ivanov, T. G. Ivanov, V. M. A. Novotortsev, V. T. Kalinikov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, 53, 2357.
- [41] H. Muneke, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 1849.
- [42] J. M. Kikkawa, I. P. Smorchkova, N. Samarth, D. D. Awschalom, *Science* **1997**, 277, 1284.
- [43] B. T. Jonker, S. C. Erwin, A. Petrou, A. G. Petukhov, *MRS Bull.* **2003**, 740.
- [44] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, *Nature* **2000**, 408, 944.
- [45] H. Ohno, *Science* **1998**, 281, 951.
- [46] J. A. Gupta, R. Knobel, N. Samarth, D. D. Awschalom, *Science* **2001**, 292, 2458.
- [47] I. Malajovich, J. J. Berry, N. Samarth, D. D. Awschalom, *Nature* **2001**, 411, 770.
- [48] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Oxford University Press, New York, **2000**.
- [49] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1936**, 49, 537.
- [50] L. Pauling, *Phys. Rev.* **1938**, 54, 899.
- [51] A. P. Malozemoff, A. R. Williams, V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 1620.
- [52] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, J. Morais, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 184434.
- [53] M. Ležaić, Ph. Mavropoulos, J. Enkovaara, G. Bihlmayer, S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 026404.
- [54] R. Skomski, P. A. Dowben, *Europhys. Lett.* **2002**, 58, 544.
- [55] K. Ghosh, C. J. Lobb, R. L. Greene, S. G. Karabashev, D. A. Shulyatev, A. A. Arsenov, Y. Mukovskii, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4740.
- [56] J. Kübler, *Physica B* **1984**, 127, 257.
- [57] D. Jung, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2000**, 527, 113.
- [58] J. Pierre, R. V. Skolozdra, Y. K. Gorelenko, M. A. Kouacou, *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, 134, 95.
- [59] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, M. A. Kouacou, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10, 1013.
- [60] I. Galanakis, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 012406.
- [61] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM International, Materials Park, OH, **1996**.
- [62] J. Kübler, A. R. Williams, C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 1745.
- [63] H. C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, *J. Phys. D* **2006**, 39, 776.
- [64] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1903**, 12, 219.
- [65] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1903**, 5, 220.
- [66] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 144, 340.
- [67] G. H. Fecher, S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. Schönhense, C. Felser, *J. Appl. Phys.* **2005**, 99, 08J106.
- [68] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 6329.
- [69] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elmers, G. Schönhense, C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, 17, 7237.
- [70] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 86, 032502.
- [71] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2, Vol. 19C* (Hrsg.: H. P. J. Wijn), Springer, Heidelberg, **1988**, S. 104.
- [72] K. R. A. Ziebeck, K.-U. Neumann in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2, Vol. 32C* (Hrsg.: H. P. J. Wijn), Springer, Heidelberg, **2001**, S. 64.
- [73] H. S. Jarrett, W. H. Cloud, R. J. Bouchard, S. R. Butler, C. G. Frederick, J. L. Gillson, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 617.
- [74] G. L. Zhao, J. Callaway, M. Hayashibara, *Phys. Rev. B* **1993**, 43, 15781.
- [75] I. I. Mazin, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 3000.
- [76] K. Ramesha, R. Seshadri, C. Ederer, T. He, M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 214409.
- [77] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Adv. Phys.* **1999**, 48, 167.
- [78] S. V. Popov, T. Kalinin, T. J. Alvarez, M. Emge, M. Greenblatt, D. A. Bonnell, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064426.
- [79] H. Ohno, H. Muneke, S. von Molnar, L. L. Chang, in *35th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 69, AIP, San Diego, **1991**, S. 6103.
- [80] H. Ohno, H. Muneke, T. Penney, S. von Molnar, L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 2664.

- [81] H. Munekata, A. Zaslavsky, P. Fumagalli, R. J. Gambino, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 2929.
- [82] D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, *Physica E* **2004**, 21, 966.
- [83] H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 357.
- [84] G. H. Jonker, J. H. van Santen, *Physica* **1950**, 16, 337.
- [85] C. Zener, *Phys. Rev.* **1951**, 82, 403.
- [86] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 675.
- [87] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **1960**, 118, 141.
- [88] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 564.
- [89] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 545.
- [90] C. W. Searle, S.-T. Wang, *Can. J. Phys.* **1970**, 48, 2023.
- [91] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, Jr., P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, A. Arsenov, Y. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 184433.
- [92] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 1146.
- [93] W. E. Pickett, D. Singh, *Physics of Manganites*, Plenum, New York, **1998**.
- [94] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, *Nature* **1998**, 392, 794.
- [95] R. J. Soulen, Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, *Science* **1998**, 282, 85.
- [96] C. N. R. Rao, A. Arulraj, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 23.
- [97] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 54.
- [98] H. Shaked, P. M. Keene, J. C. Rodriguez, F. F. Owen, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen, *Crystal Structures of the High-T_c Superconducting Copper-Oxides*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1994**.
- [99] R. A. M. Ram, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 82.
- [100] J. B. MacChesney, J. F. Potter, R. C. Sherwood, *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 1243.
- [101] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **1996**, 380, 141.
- [102] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 448.
- [103] R. Seshadri, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 270.
- [104] P. D. Battle, S. J. Blundell, M. A. Green, W. Hayes, H. Honold, A. K. Klehe, N. S. Laskey, J. E. Millburn, L. Murphy, M. J. Rosseinsky, N. A. Samarin, J. Singleton, N. E. Sluchanko, S. P. Sullivan, J. F. Vente, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, 8, L427.
- [105] P. D. Battle, M. A. Green, N. S. Laskey, J. E. Millburn, L. Murphy, M. J. Rosseinsky, S. P. Sullivan, J. F. Vente, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 552.
- [106] P. Laffez, G. V. Tendeloo, R. Seshadri, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 5850.
- [107] R. Seshadri, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1585.
- [108] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, J. B. Goodenough, O. Chmaissem, S. Short, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1568.
- [109] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, C. D. Potter, S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 63.
- [110] R. Seshadri, A. Maignan, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, *Solid State Commun.* **1997**, 101, 453.
- [111] R. Seshadri, A. Maignan, C. Martin, F. Letouze, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 5504.
- [112] C. Felser, R. Seshadri, A. Leist, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 787.
- [113] N. Mannella, W. L. Yang, X. J. Zhou, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. Zaanen, T. P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Nature* **2005**, 438, 474.
- [114] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 313.
- [115] D. J. Singh, W. E. Pickett, *Physica C* **1992**, 203, 193.
- [116] Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sunstrom, M. Croft, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 185.
- [117] T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, K.-i. Kumagai, S. Nagata, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 12673.
- [118] V. Tsurkan, M. Mucksch, V. Fritsch, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, S. Korner, H.-A. Krug von Nidda, D. Samusi, E.-W. Scheidt, A. Loidl, S. Horn, R. Tidecks, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 134434.
- [119] K. Ahn, C. Felser, R. Seshadri, R. K. Kremer, A. Simon, *J. Alloys Compd.* **2000**, 303–304, 252.
- [120] I. Eremin, P. Thalmeier, P. Fulde, R. K. Kremer, K. Ahn, A. Simon, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 064425.
- [121] T. Maitra, A. Taraphder, A. N. Yaresko, P. Fulde, *Eur. Phys. J. B* **2006**, 49, 433.
- [122] M. Ryazanov, A. Simon, R. K. Kremer, H. Mattausch, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 092408.
- [123] F. Holtzberg, S. von Molnar, J. M. D. Coey, *Handb. Semicond.* **1980**, 3, 815.
- [124] P. Wachter, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **1972**, 3, 189.
- [125] L. Esaki, P. J. Stiles, S. von Molnar, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, 19, 852.
- [126] Y. Shapira, S. Foner, T. B. Reed, *Phys. Rev. B* **1973**, 8, 2299.
- [127] J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. K. Eah, J. Stephens, V. Sih, D. D. Awschalom, J. Levy, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 975.
- [128] H. Ott, S. J. Heise, R. Sutarto, Z. Hu, C. F. Chang, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 094407.
- [129] C. Felser, *J. Alloys Compd.* **1997**, 262–263, 87.
- [130] K. Westerholt, H. Bach, R. Wendemuth, S. Methfessel, *Solid State Commun.* **1979**, 31, 961.
- [131] H. Ohara, S. Sasaki, Y. Konoike, T. Toyodaa, K. Yamawakia, M. Tanakab, *Phys. B* **2004**, 350, 353.
- [132] J. Kauzlarich, J. Olmstead, M. M. Kauzlarich, S. M. Lee, P. Klavins, Z. Fisk, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5322.
- [133] I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1960**, 15, 1664.
- [134] H. Chiba, T. Atou, Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 139.
- [135] K. Kohn, K. Inoue, O. Horie, S. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 27.
- [136] J. D. Garrett, J. E. Greedan, D. A. MacLean, *Mater. Res. Bull.* **1981**, 16, 145.
- [137] C. M. Fang, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 8340.
- [138] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **2000**, 287, 1019.
- [139] S. A. Chambers, R. F. C. Farrow, *MRS Bull.* **2003**, 729.
- [140] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.-y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* **2001**, 291, 854.
- [141] S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline, S. Anders, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1257.
- [142] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **2000**, 39, L555.
- [143] N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 125201.
- [144] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 958.
- [145] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, *J. Supercond.* **2002**, 15, 251.
- [146] S. W. Yoon, S.-B. Cho, S. C. We, S. Yoon, B. J. Suh, H. K. Song, Y. J. Shin, *J. Appl. Phys.* **2002**, 93, 7879.
- [147] W. H. Brumage, C. F. Dorman, C. R. Quade, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 104411.
- [148] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, *J. Appl. Phys.* **2003**, 95, 2582.
- [149] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 205202.
- [150] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, W. K. Choo, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 6066.

- [151] P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens, K. V. Rao, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 673.
- [152] D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, J. M. Parker, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13205.
- [153] G. H. Lee, S. H. Huh, J. W. Jeong, B. J. Choi, S. H. Kim, H.-C. Ri, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12094.
- [154] G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 045201.
- [155] C. N. R. Rao, F. L. Deepak, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 573.
- [156] S. Deka, R. Pacricha, P. A. Joy, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 033201.
- [157] S. G. Yang, T. Li, B. X. Gu, Y. W. Du, H. Y. Sung, S. T. Hung, C. Y. Wong, A. B. Pakhomov, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3746.
- [158] H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2000**, 22, 451.
- [159] H. Akinaga, T. Manago, M. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **2000**, 39, L1118.
- [160] I. Galanakis, P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 104417.
- [161] M. Penicaud, B. Silberchiot, C. B. Sommers, J. Kubler, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 103, 212.
- [162] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia, J. M. D. Teresa, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12, 8295.
- [163] H. Asano, N. Kozuka, A. Tsuzuki, M. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 263.
- [164] M. Retuerto, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, M. García-Hernández, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 266.
- [165] Y. Sui, X. J. Wang, Z. N. Qian, J. G. Cheng, Z. G. Liu, J. P. Miao, Y. Li, W. H. Su, C. K. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 269.
- [166] A. Jung, I. Bonn, V. Ksenofontov, G. Melnyk, J. Ensling, C. Felser, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1760.
- [167] A. Jung, V. Ksenovontov, S. Reiman, C. Felser, W. Tremel, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 144414.
- [168] Y. Krockenberg, K. Mogare, M. Reehuis, M. Tovar, M. Jansen, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, F. Bultmark, A. Delin, F. Wilhelm, A. Rogalev, A. Winkler, L. Alff, *Phys. Rev. B* **2006**, eingereicht.
- [169] K. Schwarz, *J. Phys.* **1986**, 16, 211.
- [170] B. L. Chamberland, *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* **1977**, 7, 1.
- [171] M. S. Laad, L. Craco, E. Müller-Hartmann, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 214421.
- [172] S. M. Watts, S. Wirth, S. von Molnar, A. Barry, J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 9621.
- [173] Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, A. Anguelouch, G. Xiao, A. Gupta, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5585.
- [174] J. S. Parker, S. M. Watts, P. G. Ivanov, P. Xiong, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 196601.
- [175] R. S. Keizer, S. T. Goennenwein, T. M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, *Nature* **2006**, 439, 825.
- [176] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4096.
- [177] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen, R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.* **1973**, 8, 777.
- [178] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kijima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3729.
- [179] P. G. Bruce, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1996**, 354, 1577.
- [180] J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 184.
- [181] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 222.
- [182] M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2558.
- [183] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4660.
- [184] E. J. W. Verweij, P. W. Haaymann, *Physica* **1941**, 8, 979.
- [185] Y. Dedkov, U. Rüdiger, G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064417.
- [186] R. Basu, C. Felser, A. Maignanc, R. Seshadri, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1921.
- [187] M. Lauer, R. Valenti, H. C. Kandpal, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 075117.
- [188] J. I. Horikawa, T. Hamajima, F. Ogata, T. Kambara, K. I. Gondaira, *J. Phys. C* **1982**, 15, 2613.
- [189] K. E. M. Hanssen, P. E. Mijnaerends, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 5009.
- [190] K. E. M. Hanssen, P. E. Mijnaerends, L. P. L. M. Rabou, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 1533.
- [191] J. S. Correa, C. Eibl, G. Rangelov, J. Braun, M. Donath, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 125316.
- [192] W. Zhu, B. Sinkovic, E. Vescovo, C. Tanaka, J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, R060403.
- [193] R. Meservey, P. M. Tedrow, *Phys. Rep.* **1994**, 238, 173.
- [194] S. Suga, S. Imada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 92, 1.
- [195] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, *J. Magn. Magn. Mater.* **1981**, 25, 90.
- [196] R. Weht, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 13006.
- [197] M. D. Bojin, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1653.
- [198] S. Baran, J. Leciejewicz, N. Stüsser, A. Szytua, A. Zygmunt, V. Ivanov, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, 8, 8397.
- [199] S. Baran, J. Leciejewicz, N. Stüsser, A. Szytua, Z. Tomkowicz, *Solid State Commun.* **1997**, 101, 631.
- [200] S. Baran, J. Leciejewicz, M. Slaski, P. Hofmann, A. Szytua, *J. Alloys Compd.* **1998**, 275–277, 541.
- [201] S. Baran, M. Hofmann, J. Leciejewicz, M. Slaski, A. Szytua, A. Zygmunt, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, 9, 9053.
- [202] D. Bialic, R. Kruk, R. Kmiec, K. Tomala, *J. Alloys Compd.* **1997**, 257, 49.
- [203] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 174429.
- [204] S. Picozzi, A. Continenza, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 094421.
- [205] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 134428.
- [206] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 144413.
- [207] S. Wurmehl, G. H. Fecher, K. Kroth, F. Kronast, H. A. Dürr, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H.-J. Lin, G. Schönhense, C. Felser, *J. Phys. D* **2006**, 39, 803.
- [208] M. Zhang, Z. Liu, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, J. Chen, G. Wu, X. Zhang, G. Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 277, 30.
- [209] K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, T. Oyamada, A. Fujita, K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 4684.
- [210] E. Clifford, M. Venkatesan, R. Gunning, J. M. D. Coey, *Solid State Commun.* **2004**, 131, 61.
- [211] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, 8007.
- [212] H.-J. Elmers, G. H. Fecher, D. Valdaitsev, S. A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai, S. Cramm, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 104412.
- [213] C. Felser, H.-J. Elmers, G. H. Fecher, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 667, Springer, Berlin, **2005**.
- [214] P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 1221.
- [215] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, 34, 1647.
- [216] V. Niculescu, J. I. Budnick, W. A. Hines, K. Rajt, S. Pickart, S. Skalski, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 452.
- [217] V. Niculescu, T. J. Burch, K. Raj, J. I. Budnick, *J. Magn. Magn. Mater.* **1977**, 5, 60.
- [218] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 032503.
- [219] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida, *J. Phys. F* **1982**, 12, 1111.
- [220] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **1971**, 4, 2064.
- [221] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.
- [222] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.

- [223] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [224] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 2152.
- [225] S. Ishida, S. Kashiwagi, S. Fujii, S. Asano, *Physica B* **1995**, *210*, 140.
- [226] P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140–144*, 183.
- [227] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [228] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [229] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [230] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- [231] V. N. Antonov, H. A. Dürr, Y. Kucherenko, L. V. Bekenov, A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 054441.
- [232] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1936**, *49*, 931.
- [233] J. H. van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1945**, *17*, 27.
- [234] J. H. van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1953**, *25*, 220.
- [235] J. E. Goldman, *Rev. Mod. Phys.* **1953**, *25*, 108.
- [236] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, 3. Aufl., Springer, Heidelberg, **1995**.
- [237] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 767.
- [238] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, G. Schönhense, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 094422.
- [239] T. Bandyopadhyay, D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 3517.
- [240] B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, C. Felser, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 104405.
- [241] G. H. Fecher, A. Gloskowskii, K. Kroth, J. Barth, B. Balke, C. Felser, F. Schaefer, M. Mertin, W. Eberhardt, S. Maehl, O. Schaff, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, im Druck; G. H. Fecher, B. Balke, S. Ouardi, C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, im Druck.
- [242] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, G. Reiss, A. Hütten, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 052501.
- [243] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Scholl, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 024426.
- [244] P. LeClair, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, W. J. M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3783.
- [245] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L419.
- [246] K. Inomata, S. Okamura, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *282*, 269.
- [247] G. Jakob, F. Casper, V. Beaumont, S. Falk, N. Auth, H.-J. Elmers, C. Felser, H. Adrian, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290–291*, 1104.
- [248] A. Conca, S. Falk, G. Jakob, M. Jourdan, H. Adrian, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290–291*, 1127.
- [249] T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 262503.
- [250] N. Ikeda, N. Tezuka, S. Sugimoto, K. Inomata, vorgestellt bei der 30th Annual Conference on Magnetism in Japan, **2006**.
- [251] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 192508.
- [252] Y. Sakuraba, T. Miyakoshi, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 052508.
- [253] K. Endo, M. Tokiyama, H. Matsuda, K. Ooiwa, T. Goto, J. Arai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 1944.
- [254] J. Tobola, S. Kaprzyk, P. Pecher, *Phys. Status Solidi B* **2003**, *236*, 531.
- [255] K. Endo, H. Matsuda, K. Ooiwa, M. Iijima, T. Goto, K. Sato, I. Umehara, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *177–181*, 1437.
- [256] Y. Nishino, S.-y. Inoue, S. Asano, N. Kawamiya, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13607.
- [257] S. Majumdar, M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, K. J. S. Sokhey, S. B. Roy, P. Chaddah, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 012417.
- [258] J. Pierre, I. Karla, K. Kaczmarek, *Physica B* **1999**, *259–261*, 845.
- [259] J. Tobola, L. Jodin, P. Pecher, H. Scherrer, G. Venturini, B. Malaman, S. Kaprzyk, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 155103.
- [260] J. Pierre, K. Kaczmarek, J. Tobola, R. V. Skolozdra, G. A. Melnyk, *Physica B* **1999**, *259–261*, 841.
- [261] A. Simon, *J. Supercond.* **2000**, *13*, 691.
- [262] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, **2001**.
- [263] Siehe Lit. [249].
- [264] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 79.
- [265] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1100.
- [266] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L984.
- [267] S. Okamura, A. Miyazaki, S. Sugimoto, N. Tezuka, K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 232503.
- [268] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, E. Jedryka, *J. Phys. D* **2006**, *39*, 816.
- [269] N. Tezuka, N. Ikeda, A. Miyazaki, S. Sugimoto, M. Kikuchi, K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112514.
- [270] I. Karla, J. Pierre, R. V. Skolozdra, *J. Alloys Compd.* **1998**, *265*, 42.
- [271] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya, *Nature* **2001**, *412*, 316.