

Der Einfluss der Kristallchemie auf die Physik von stark korrelierten Elektronen in Oxiden

Bernard Raveau*

Cobaltate · Riesenmagnetwiderstand · Cuprate ·
Manganate · Supraleiter

Das große Potential von Oxiden mit stark korrelierten Elektronen für Funktionsmaterialien ist im letzten Vierteljahrhundert in vielen Studien aufgezeigt worden. Das betrifft z.B. supraleitende Cuprate mit einer hohen kritischen Temperatur (T_c), die für elektronische Anwendungen, für Hochstromanwendungen zur Energieeinsparung und für Magnetlager von Interesse sind. Oxide wurden auch als mögliche Materialien für Magnetspeicher und -aktuatoren untersucht, z.B. gab es Studien über Manganate mit Riesenmagnetwiderstand und über Oxide, die als Multiferroika bezeichnet werden und die Ferroelektrizität und Ferromagnetismus miteinander kombinieren. Eine dritte Gruppe bilden thermoelektrische Cobaltate, die sich durch ein gutes Leistungsverhalten bei hohen Temperaturen auszeichnen und die deshalb Kandidaten für die energieparende Umwandlung von Abwärme in Elektrizität sind.

Physiker haben die Übergangsmetallocide wegen ihrer komplexen Kristallchemie lange als ungeeignete Materialien für ihre Studien betrachtet. Mit der 1986 gemachten Entdeckung der Supraleitung bei „hoher Temperatur“ in einem Cuprat des „La-Ba-Cu-O“-Systems durch Bednorz und Müller^[1] hat sich das geändert. Die kritische Temperatur dieses neuen Supraleiters lag weit über den entsprechenden Werten von zuvor untersuchten einfacheren Systemen. T_c war mit 38 K wesentlich höher als die bis dahin als nicht zu überbietende Marke betrachteten 23 K, die für Nb₃Ge gefunden worden waren. Bednorz und Müller konnten bei ihrer Entdeckung auf frühere Erkenntnisse über die Kristallchemie von Cupraten, die jedoch komplex ist, zurückgreifen. Besondere Bedeutung hatte dabei die Existenz des Cuprates La₄BaCu₅O₁₃, eines Perowskit-Abkömlings mit exotischer metallischer Leitfähigkeit.^[2]

Metallische Leitfähigkeit ist für das Auftreten von Supraleitung offenkundig notwendig, aber nicht hinreichend. Um metallische Leitfähigkeit in einem Übergangsmetallocid zu erzeugen, hat der Festkörperchemiker die mögliche Delokalisierung von Ladungsträgern (Elektronen oder Defektelektronen) in einem Bandsystem berücksichtigen, das hauptsächlich aus der Überlappung der p-Orbitale der Sauerstoffatome mit den d-Orbitalen des Übergangselements

resultiert, was für das Übergangselement eine Gemischtvalenz impliziert. Beim Kupferoxid sind die Ladungsträger Defektelektronen, was einer Gemischtvalenz Cu^{II}-Cu^{III} entspricht, sodass die Stabilisierung von Cu^{III} bei Normaldruck eine absolute Notwendigkeit für die Synthese neuer metallischer Leiter war. Erfüllt wurde diese Bedingung durch das Einführen von Kationen von Erdalkalimetallen wie Ba²⁺, Sr²⁺ oder Ca²⁺ und des trivalenten Lanthanoid-Kations in das System Ln-Cu-O.^[3] Bereits mehrere Jahre vor der Entdeckung der Hoch- T_c -Supraleitung hat man auf diese Art bereits eine Serie gemischtvaler Cuprate synthetisiert, deren Vertreter alle metallische Leitfähigkeit besaßen, z.B. La_{2-x}A_xCuO₄ (A = Ca, Sr), La_{2-x}(Sr,Ca)_{1+x}Cu₂O₆, La₄Ba-Cu₅O₁₃.

Die richtige Auswahl einer geeigneten Verbindung für die Untersuchung der Supraleitung war danach nicht offensichtlich, und heute wissen wir, dass die Entscheidung für La₄BaCu₅O₁₃ in die falsche Richtung ging. Mittlerweile ist bekannt, dass die Supraleitung in Cupraten auf einer zweidimensionalen Ladungsträgerkorrelation beruht, d.h. auf „voneinander getrennten“ Kupfer-Sauerstoff-Schichten, während dreidimensionale Ladungsträgerkorrelationen den supraleitenden Effekt unterdrücken. Die Struktur des La₄BaCu₅O₁₃ (Abbildung 1a) ist aus eckenverknüpften CuO₅-Pyramiden und CuO₆-Oktaedern aufgebaut, was eine

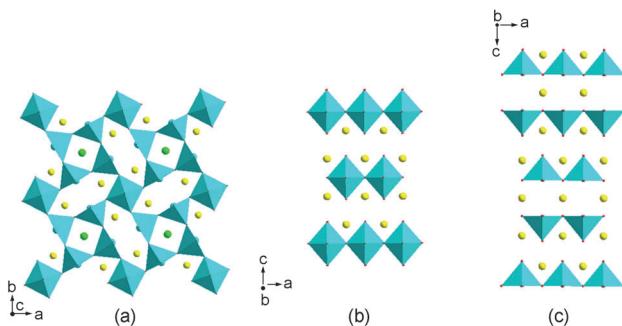


Abbildung 1. Strukturen der Cuprate a) La₄BaCu₅O₁₃, in dem eckenverknüpfte CuO₅-Pyramiden und CuO₆-Oktaeder ein 3D-Gerüst bilden (La³⁺ gelbe Kugeln, Ba²⁺ grüne Kugeln), b) La_{2-x}Ba_xCuO₄, in dem die CuO₆-Oktaeder einzelne Perowskischichten bilden, die sich mit einzelnen La_{1-x}Ba₂O-Schichten mit der Struktur des NaCl-Typs abwechseln (Ba²⁺, La³⁺ gelbe Kugeln), c) La_{2-x}(Sr,Ca)_{1+x}Cu₂O₆, bestehend aus Doppeischichten aus eckenverknüpften CuO₅-Pyramiden (La, Sr, Ca gelbe Kugeln).

[*] Prof. B. Raveau

CRISMAT, ENSICAEN-CNRS UMR 6508
6 bd. Maréchal Juin, 14050 Caen (Frankreich)
E-Mail: bernard.raveau@ensicaen.fr

3D-Überlappung der 3d-Cu-Orbitale und 2p-O-Orbitale impliziert, sodass keine Supraleitung entstehen kann. Glücklicherweise bestand die Zusammensetzung der von Bednorz und Müller hergestellten und untersuchten Probe aus einem Gemisch dieses Oxids mit einem anderen Cuprat, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$,^[3] dessen Struktur (Abbildung 1b) aus Perowskit-Kupfer-Einfachschichten aufgebaut sind, die sich mit einzelnen $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{O}$ -Schichten des NaCl-Strukturtyps abwechseln. Der Schichtaufbau führt in der Struktur des Cuprats zur Gemischtvalenz des Kupfers sowie zur Zweidimensionalität der Elektronenkorrelationen, und letztlich ist er die Ursache der Supraleitung in der Probe mit der nominalen Zusammensetzung „ $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ “.

Neben der zweidimensionalen Struktur ist noch ein anderer Einflussfaktor, nämlich der Jahn-Teller-Effekt des Kupfers, für die Supraleitung der Cuprate mit Schichtstruktur verantwortlich. Aus der Festkörperchemie ist bekannt, dass der Jahn-Teller-Effekt im Kupfer die Ausbildung von CuO_5 -Pyramiden und quadratisch-planaren CuO_4 -Gruppen gegenüber CuO_6 -Oktaedern begünstigt. Auf dieser Basis war es bereits 1980 gelungen,^[3] Perowskit-Oktaederdoppelschichten in Doppelschichten aus eckenverknüpften CuO_5 -Pyramiden umzuwandeln und das Cuprat $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ca})_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_6$ mit Schichtstruktur (Abbildung 1c) herzustellen, welches sich zehn Jahre später als ein 60-K-Supraleiter erwies.^[4] Die Bedeutung, die das Vorhandensein mehrerer einzelner Kupferschichten, die aber untereinander „verbunden“ sind, für einen hohen T_c -Wert hat, zeigte 1987 die Entdeckung der Supraleitung im System Y-Ba-Cu-O bei 92 K.^[5] Die Struktur des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Abbildung 2) enthält Doppelschichten aus CuO_5 -Pyramiden, in denen es noch interne Verbindungen durch Zeilen von quadratisch planaren CuO_4 -Gruppen gibt.^[6,7] Bereits 1987 wurde mit der Entdeckung der Supra-

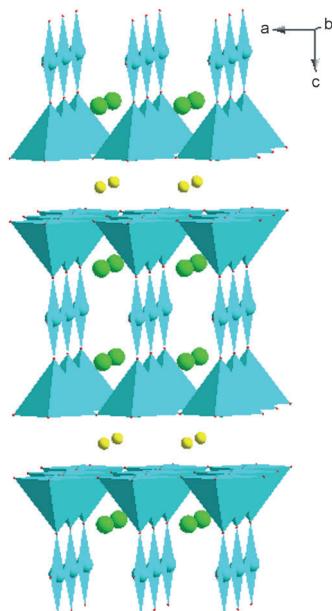


Abbildung 2. Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, bestehend aus Doppelschichten aus CuO_5 -Pyramiden, die untereinander durch Zeilen aus quadratisch-planaren CuO_4 -Gruppen verbunden sind, mit dazwischenliegenden Y^{3+} -Ionen (gelbe Kugeln); Ba^{2+} grüne Kugeln.

leitung im System Bi-Sr-Cu-O bei 22 K das Einführen von „ Bi_2O_2 “-Schichten für die Synthese von supraleitenden Cupraten mit Lamellenstruktur demonstriert.^[8] Der Ausgangspunkt für die Untersuchung dieses Systems war die Synthese einer Serie von Schichtoxiden, Aurivillius-Phasen,^[9] die aus „ $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ “-Perowskitschichten ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Ba}; \text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$) aufgebaut sind, welche sich mit „ Bi_2O_2 “-Schichten abwechseln, und die auf der Anwesenheit des einsamen $6s^2$ -Elektronenpaares von Bi^{3+} basieren. Der 22-K-Supraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Abbildung 3a; δ bezeichnet zu-

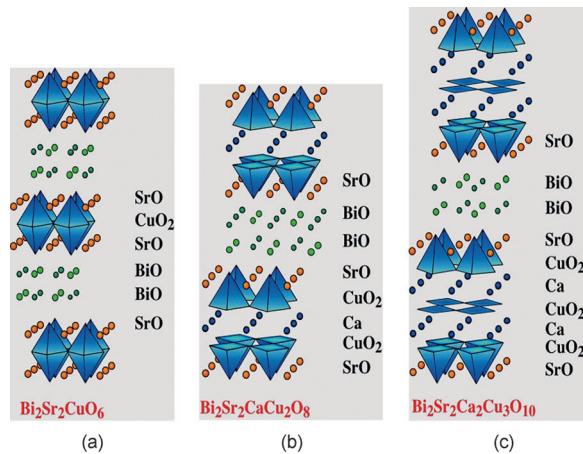


Abbildung 3. Strukturen von Bismutcupraten: a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ mit einzelnen Oktaeder-Kupferschichten, b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ mit Doppelpyramiden-Kupferschichten, c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ mit Dreifach-Kupferschichten.

sätzliche Sauerstoffatome, die, abhängig von der Synthesemethode, in den „ Bi_2O_2 “-Schichten eingeschoben sein können) besteht aus einzelnen Kupfer-Perowskitschichten und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4$ -Schichten, in denen eine „ Bi_2O_2 “-Schicht zwischen zwei „ SrO “-Ebenen liegt.

In der Folge wurden weitere Bismutcuprate untersucht, wobei im System Bi-Sr-Ca-CuO höhere kritische Temperaturen gefunden wurden, die für die Cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ 88 K bzw. 110 K betragen.^[10,11] Zahlreiche Kristalluntersuchungen an diesen zwei Bismutcupraten (für eine Übersicht siehe Lit. [12]) haben die Bedeutung des Jahn-Teller-Effekts im Kupfer für die Stabilisierung der Struktur zweifelsfrei bestätigt. Er ist verantwortlich für die Bildung der Kupfer-Doppelschichten aus eckenverknüpften CuO_5 -Pyramiden im $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Abbildung 3b) sowie für die Kupfer-Dreifachschichten im $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, welche aus einer Mittelschicht mit quadratisch-planaren CuO_4 -Gruppen sowie zwei äußeren Schichten aus CuO_5 -Pyramiden bestehen (Abbildung 3c).

Die Kristallchemie der Cuprate weist auf zwei wichtige Einflussgrößen für die Supraleitung in diesen Materialien hin: die Multiplizität der Kupferschichten und der chemische Charakter der Nichtkupferschichten. Die Ursache für die bemerkenswerte Zunahme von T_c von 22 K auf 110 K mit der Erhöhung der Multiplizität der Kupferschichten von $n=1$ auf $n=3$ ist noch immer umstritten. Die im Vergleich mit $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ca})_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_6$ hohen T_c -Werte sind

ein Hinweis auf den Einfluss der Bismut-Sauerstoff-Schichten auf die Supraleitung, indem sie gegenüber den Kupfer-Sauerstoff-Schichten als Reservoirs für Defektelektronen dienen. 1988 wurde in den Systemen Tl-Ba-Cu-O und Tl-Ba-Ca-Cu-O Supraleitung bis zu 125 K entdeckt,^[13] was zu zahlreichen supraleitenden Oxiden führte, deren Schichtstrukturen denen der Bismutcuprate ähneln (für eine Übersicht siehe Lit. [12]). Den höchsten T_c -Wert dieser Supraleiter hat $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, das strukturell mit $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ verwandt ist, wobei die „ Bi_2O_2 “-Schichten des letzteren durch „ Tl_2O_2 “-Doppelschichten ersetzt werden.

Die 1993 entdeckte Hoch- T_c -Supraleitung von Quecksilbercupraten beruht auf der speziellen Zweifachkoordination von Quecksilber. Der 96-K-Supraleiter $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ ^[14] ist aus einfachen Perowskit-Oktaederschichten aufgebaut, die über Einfachschichten aus HgO_2 -Hanteln miteinander verbunden sind (Abbildung 4). Ähnlich wie bei den Bismut- und Thalliumcupraten konnte T_c für $\text{HgBaCa}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$ später auf 120 K^[15] und 135 K^[16] erhöht werden, indem man die Kupfer-Einfachschichten durch Doppel- bzw. Dreifachschichten ersetzte (für eine Übersicht siehe Lit. [12]).

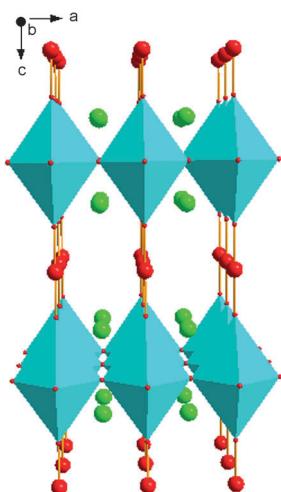


Abbildung 4: Struktur des Cuprats $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (Hg rote Kugeln; Ba^{2+} grüne Kugeln).

Die Kristallchemie des Kupferoxids ist nicht nur für die Herstellung neuer Supraleiter, sondern auch für die Optimierung ihrer Eigenschaften und das Verständnis der Physik solcher Materialien wichtig. Tausende von Veröffentlichungen haben sich mit dem Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie auf die Transporteigenschaften der Cuprate beschäftigt, z. B. mit dem Sauerstoffüberschuss in den Bismut-Sauerstoff-Schichten der Bismutcuprate, mit dem Sauerstoffmangel in Strukturen des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Typs und mit Kationenmangel und Fehlordnung in den „ TiO “-Schichten der Thallium-Cuprate. Von den Bismutcupraten bekannte Strukturmerkmale wie Verzerrungen oder kommensurable und inkommensurable Modulationen sind ebenfalls wichtige Parameter für die Interpretation der Physik dieser Verbindungen.

Die Entdeckung der Hoch- T_c -Supraleitung in Cupraten war die Grundlage für Untersuchungen der korrelierten Dy-

namik von Spins und Ladungen in anderen Übergangsmetalloxiden mit starken Elektronenkorrelationen. Beispiele dafür sind die Manganate $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = Lanthanoid, A = Ca, Sr, Ba, Pb), die für ihre Perowskitstruktur und $\text{Mn}^{\text{III}},\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Gemischvalenz bekannt waren und die interessante magnetische sowie Transporteigenschaften versprochen.^[17] Die grundlegende Arbeit von Kusters et al.^[18] hatte große Effekte des Magnetwiderstands (MR) demonstriert, und später entdeckten mehrere Gruppen fast gleichzeitig riesige MR-Effekte, die als Riesenmagnetwiderstand (CMR; colossal magnetoresistance) bezeichnet werden.^[19–23] Die bei diesen Oxide beobachtete riesige Abnahme des Widerstands beim Anlegen eines Magnetfeldes entspricht dem Übergang von einem paramagnetischen oder antiferromagnetischen Isolatorzustand in einen ferromagnetischen metallischen Zustand. Wie bei den Hoch- T_c -Cupraten ist für CMR-Manganate deshalb metallische Leitfähigkeit und folglich das Vorliegen einer $\text{Mn}^{\text{III}},\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Gemischvalenz notwendig. In diesem Fall jedoch muss der metallische Zustand auch ferromagnetisch sein, was einen anderen, als Doppelaustausch bezeichneten Mechanismus erfordert,^[24,25] bei dem die Spins der Ladungsträger parallel zu den lokalen Ionenspins angeordnet sind und ihre Ausrichtung bei Bewegung nicht ändern. Im Unterschied zu den Cupraten sind die meisten gemischvalenten Mangan-Perowskite stöchiometrisch, und Sauerstoffmangel ist kein entscheidender Parameter für das Auftreten des CMR-Effekts. Die Zweidimensionalität der Struktur ist, anders als bei den Cupraten, keine Voraussetzung für diesen Effekt. In Analogie zu den Cupraten ist aber der Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} für die CMR-Eigenschaften entscheidend.

Bei einer ersten Klasse von Manganaten tritt der CMR-Effekt beim Übergang von einem paramagnetischen Isolatorzustand in einen ferromagnetischen metallischen Zustand auf, wenn die Temperatur abgesenkt oder ein Magnetfeld angelegt wird. Ein Beispiel dafür sind die Manganate $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}, \text{Sr})_{0.3}\text{MnO}_3$,^[26] deren Widerstand in einem Feld von 5 T bei 30 K spektakulär um bis zu 11 Größenordnungen abnimmt (Abbildung 5). Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.26}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_3$ ^[27] haben klar gezeigt, dass die Symmetrie der Struktur zwar erhalten bleibt, dass jedoch der Übergang vom paramagnetischen Isolatorzustand in den ferromagnetischen metallischen Zustand bei $T_c \approx 150$ K (Abbildung 6a) mit sinkender Temperatur von der abrupten Abnahme der

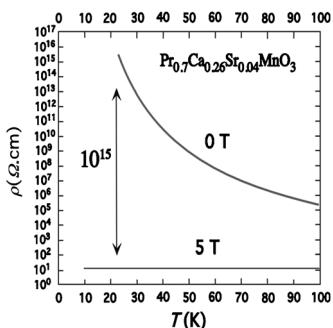


Abbildung 5: Spektakuläre Abnahme des Widerstandes eines Perowskits $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.26}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_3$ in einem Magnetfeld von 5 T.

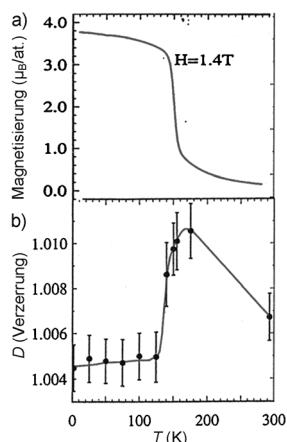


Abbildung 6. $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$: a) Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand bei $T_c \approx 150$ K. b) Abrupte Abnahme der Jahn-Teller-Verzerrung „D“ in MnO_6 -Oktaedern bei T_c [$D = d(\text{Mn}-\text{O}_\text{apikal})/d(\text{Mn}-\text{O}_\text{äquatorial})$].

orthorhombischen Verzerrung begleitet wird, die der abrupten Abnahme der Jahn-Teller-Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder bei T_c entspricht (Abbildung 6b). Damit wurde erstmals das Auftreten starker Korrelationen zwischen der Jahn-Teller-Verzerrung und der magnetischen Ordnung des Mangans gezeigt, und vermutlich ist die Ausbildung von Mn-O-Mn-Winkeln nahe 180° eine Voraussetzung für den ferromagnetischen metallischen Zustand, weil daraus eine besseren Überlappung der Mn-3d- und O-2p-Orbitale resultiert. Der von vielen Autoren beschriebene Einfluss der Größe der Kationen auf den A-Plätzen auf den Übergang vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall und folglich auf den CMR-Effekt [für Übersichten siehe Lit. [28, 29]] wird dann durch den Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} bestimmt. Tatsächlich beeinflusst die Größe der A-Kationen in den Perowskit-Käfigen die strukturelle Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder im paramagnetischen Zustand dramatisch, und sie bestimmt deshalb den Übergang in eine symmetrischere ferromagnetische metallische Struktur infolge einer Temperaturabnahme oder des Anlegens eines Magnetfelds.

Eine zweite Klasse von CMR-Manganaten bilden Verbindungen, die bei Temperaturabnahme oder in einem Magnetfeld aus einem antiferromagnetischen Isolatorzustand in einen ferromagnetischen metallischen Zustand übergehen. Dies wurde zuerst 1995 bei $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ ^[30] und $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ beobachtet.^[31] In solchen Materialien beruht der CMR-Effekt auf einer Ladungsordnung bei tiefen Temperaturen im antiferromagnetischen Isolatorzustand. Dieses Strukturphänomen war bereits zuvor in den 80er Jahren beobachtet worden.^[32] Sein Ursprung ist der Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} : in der antiferromagnetischen 1:1-Ladungsordnung von Mn^{3+} und Mn^{4+} in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Abbildung 7a) wechseln sich einzelne Bänder mit stark gestreckten Mn^{3+}O_6 -Oktaedern und einzelne Bänder mit praktisch regulären Mn^{4+}O_6 -Oktaedern miteinander ab. Beim $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ist wiederum der Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} für das Isolator- und antiferromagnetische Verhalten verantwortlich, und eine Ladungsgordnung wird nur durch das Anlegen eines sehr

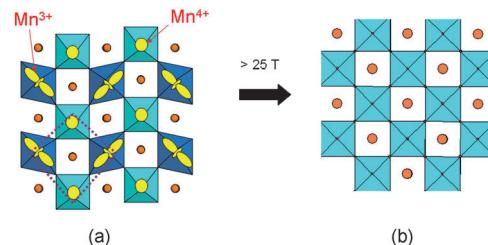


Abbildung 7. $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$: Übergang von der orthorhombischen Jahn-Teller-verzerrten antiferromagnetischen Struktur (a) in die symmetrischere ferromagnetische Struktur (b) in einem Magnetfeld über 25 T. Das Magnetfeld überführt elongierte Mn^{3+} -Oktaeder (dunkelblau in (a)) in symmetrischere $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Oktaeder (hellblau in (b)).

starken Magnetfeldes von mehr als 25 Tesla erreicht. Dabei entsteht eine symmetrischere Perowskit-Struktur (Abbildung 7b) mit einem ferromagnetischen metallischen Zustand. Es ist daher leicht verständlich, dass die Dicke der regulären oktaedrischen Mn^{IV} -Perowskitblöcke vom Parameter x in der Zusammensetzung $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bestimmt wird, sodass die Übergangstemperatur oder der kritische Wert des Magnetfelds von der Kristallstruktur dieser Oxide, und namentlich vom Charakter der Ladungsordnung, abhängen (für Übersichten siehe Lit. [28, 29]).

Entscheidend für den CMR-Effekt in Manganaten ist die Kristallstruktur, genauer gesagt die Jahn-Teller-Verzerrung von Mn^{3+} . Sie kann modifiziert werden über die Größe der Kationen auf den A-Plätzen der Perowskit-Käfige und/oder über das $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Verhältnis, um unterschiedlichen Arten der Ladungsordnung zu induzieren. Der Jahn-Teller-Effekt und damit der CMR-Effekt kann auch von lokalen Struktureffekten abhängen. Das wurde mit dem Effekt der Größenfehlpassung σ^2 demonstriert.^[33] Die gleichzeitige Anwesenheit von Ln^{3+} -Ionen unterschiedlicher Größe in den Perowskit-Käfigen beeinflusst die CMR-Eigenschaften dieser Materialien, wobei T_c bei gegebener konstanter Durchschnittsgröße der Kationen auf den A-Plätzen mit zunehmendem Größenunterschied abnimmt.

Durch Dotieren der Mn-Plätze oder des A-Platzes kann der ferromagnetische metallische Zustand induziert oder das für den CMR-Effekt notwendige kritische Feld herabgesetzt werden. Diese Methode wurde erstmals angewendet, als die Mn-Plätze des antiferromagnetischen Isolators $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ mit weniger als 6 % Cr^{3+} dotiert wurden.^[34] Dadurch erzielte man einen CMR-Effekt und sogar den Übergang vom antiferromagnetischen Isolatorzustand in den ferromagnetischen metallischen Zustand (Abbildung 8). Diese spektakuläre Dotierwirkung lässt sich so erklären, dass ein Jahn-Teller-verzerrtes Mn^{3+} -Oktaeder durch ein perfektes regelmäßiges Cr^{3+} -Oktaeder lokal ersetzt wird, sodass seine Umgebung eine symmetrischere Struktur annimmt, die dem kubischen Perowskit nahekommt (Abbildung 9a). Dadurch entstehen ferromagnetische metallische Inseln innerhalb der antiferromagnetischen Isolatormatrix des $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Abbildung 10a), die eine andere, orthorhombische Symmetrie besitzt. Hieraus folgte der Vorschlag für ein Szenario, das eine Phasentrennung beinhaltet [für eine Übersicht siehe Lit. [35]]. Dabei dehnen sich die ferromagnetischen Inseln

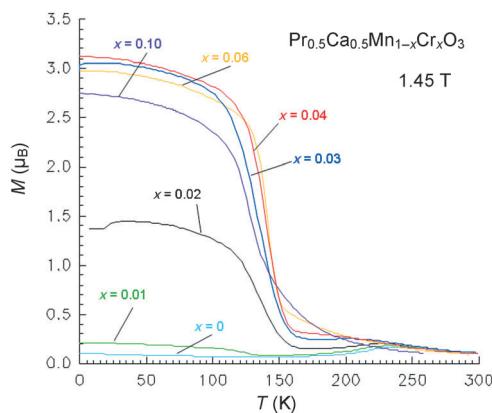


Abbildung 8. Übergang vom antiferromagnetischen in den ferromagnetischen Zustand durch Dotieren von $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ mit Chrom.

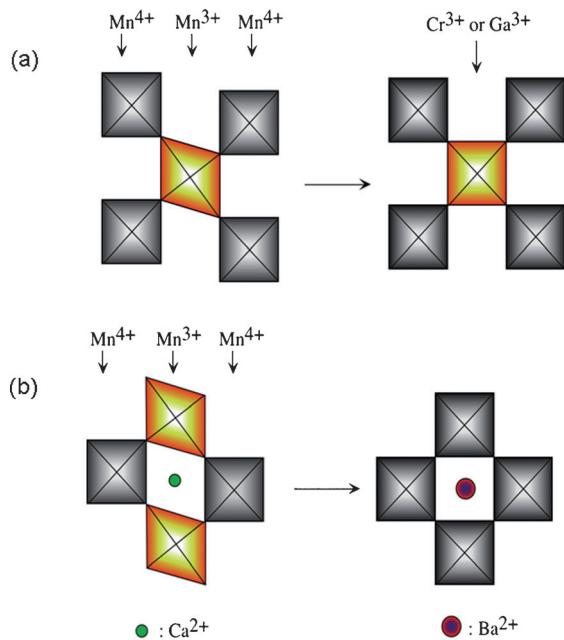


Abbildung 9. Erhöhung der lokalen Symmetrie der Perowskit-Struktur durch Dotieren a) des Mn^{3+} -Platzes mit einem Nicht-Jahn-Teller- Cr^{3+} -Ion und b) des A-Platzes (Ca^{2+}) mit einem größeren Ba^{2+} -Ion.

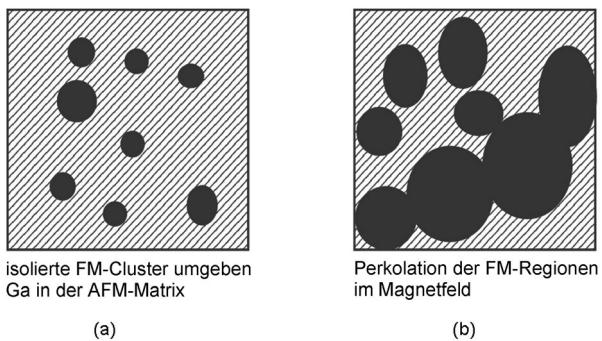


Abbildung 10. Szenario der Phasentrennung für den Übergang von einem antiferromagnetischen (AFM) Isolator in einen ferromagnetischen (FM) metallischen Zustand in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ infolge einer Dotierung mit Cr (oder Ga) sowie infolge eines stärkeren Magnetfeldes.

sowohl mit zunehmendem Cr-Anteil als auch bei stärkerem angelegten Magnetfeld in die antiferromagnetische Matrix hinein aus (Abbildung 10b), sodass ein Durchfluss durch diese Domänen stattfindet. In diesem speziellen Fall der Dotierung mit Cr^{3+} ist das Vorhandensein eines Magnetfeldes für den ferromagnetischen metallischen Zustand nicht einmal notwendig. Das liegt daran, dass die lokale antiferromagnetische Kopplung von Cr^{3+} mit seinen nächsten Mangan-Nachbarn (Abbildung 11) im reinen Manganit eine Umkeh-

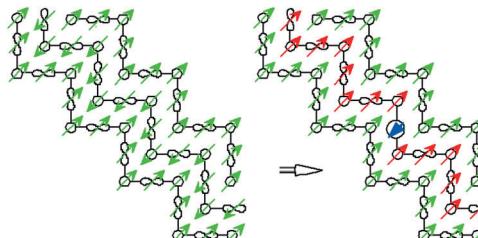


Abbildung 11. Spinumkehr durch Dotieren mit Cr, die von der antiferromagnetischen Struktur $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (links) zu einer ferromagnetischen Struktur (rechts) führt. Die lokale antiferromagnetische Kopplung des Cr-Spins (blau) mit den am nächsten benachbarten Mn-Spins (grün und rot) führt durch einen Dominoeffekt zu Ferromagnetismus.

lung der Spins der antiferromagnetischen Struktur verursacht, was in der Cr-dotierten Phase durch einen Dominoeffekt zu einer ferromagnetischen Struktur führt.^[36]

Das Szenario der elektronisch-magnetischen Phasentrennung wurde auch auf die Dotierung der Mn^{3+} -Plätze mit anderen nichtmagnetischen und Nicht-Jahn-Teller-Kationen wie Ga^{3+} ^[35,38] oder mit magnetischen Kationen wie Ru^{4+} übertragen.^[37] Magnetisierung (Abbildung 12a) und Widerstand solcher dotierten Manganate zeigten im Magnetfeld ultrascharfe Stufen.^[38] Im Rahmen des Phasentrennungs-szenarios wurden diese Beobachtungen mit einem martensitischen Mechanismus erklärt,^[38] bei dem die ferromagneti-

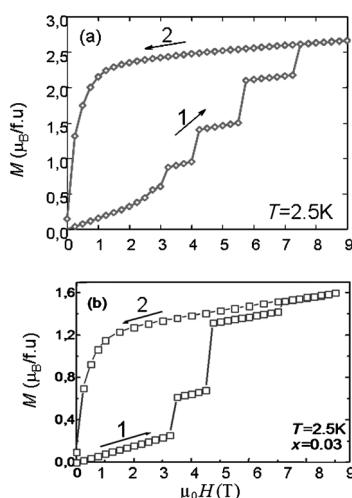


Abbildung 12. Ultrascharfe Magnetisierungsschritte (1) induziert durch Dotieren a) mit Ga auf den Mn-Plätzen und b) mit Ba auf den A-Plätzen.

schen metallischen Domänen und die antiferromagnetische Isolatormatrix zu unterschiedlichen Kristallsymmetrien gehören, was zu Spannungen an ihren Grenzflächen führt, die durch ein stärkeres Magnetfeld überwunden werden. Die Dotierung des A-Platzes induziert ebenfalls ultrasscharfe Magnetisierungsritte,^[39] z.B. bei Ba-dotiertem $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Abbildung 12 b). Auch dies wird mit einem martensitischen Mechanismus erklärt. Tatsächlich bilden sich bei der Einführung von Ba^{2+} -Ionen, die viel größer sind als Ca^{2+} -Ionen, in die A-Plätze ebenfalls symmetrischere Perowskit-Inseln (Abbildung 9b) innerhalb der orthorhomischen antiferromagnetischen $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Matrix. Dabei wird der Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} lokal vermindert und sogar zerstört, und mit zunehmender Stärke des Magnetfelds dehnen sich die ferromagnetischen Domänen, ähnlich wie beim Dotieren des Mn-Platzes, weiter aus (Abbildung 10).

Den Einfluss der Kristallchemie haben die Untersuchungen an CMR-Manganaten insgesamt klar bestätigt. Insbesondere bestimmen die aus dem Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} resultierenden Strukturverzerrungen die Physik dieser Materialien wesentlich. Folglich sind die $\text{Mn}^{\text{III}},\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Gemischvalenz, die Größe der A-Kationen, ihr Größenunterschied (Größenfehlpassung) und die Dotierung auf den Mn- und A-Plätzen die Hauptparameter, über die eine Kontrolle des Magnetismus und der Magnetotransporteigenschaften solcher Perowskite möglich ist.

Die spektakulären Ergebnisse mit Kupfer- und Manganoxiden haben zur Untersuchung anderer Oxide mit stark korrelierten Elektronen angeregt. Cobaltoxide spielen hier eine besondere Rolle angesichts ihrer komplizierteren kristallchemischen und magnetischen Eigenschaften, die aus unterschiedlichen Oxidationszuständen ($\text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{IV}}$), Koordinationsgeometrien (oktaedrisch, tetraedrisch, pyramidal) und Spinzuständen (High-Spin (HS), Intermediate-Spin (IS) und Low-Spin (LS)) resultieren. Es gab zahlreiche Untersuchungen an derartigen Systemen mit stark korrelierten Elektronen, deren sehr vielversprechende Ergebnisse hier nicht alle erwähnt werden können (für eine Übersicht siehe Lit. [40]). Ein Beispiel ist die Entdeckung eines außergewöhnlich hohen Magnetwiderstands in Verbindung mit einem Metall-Isolator-Übergang bei Raumtemperatur (Abbildung 13) in den geordneten „112“-Perowskiten $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$, in denen Sauerstoffmangel vorliegt.^[41] Die komplexen magnetischen und Transporteigenschaften dieser Verbindungen sind seither ausgiebig unter-

sucht worden (für eine Übersicht siehe Abschnitt 3 von Lit. [40]). Die Kristallstruktur dieser Phase (Abbildung 14), deren oktaedrische Perowskischichten durch Bänder aus

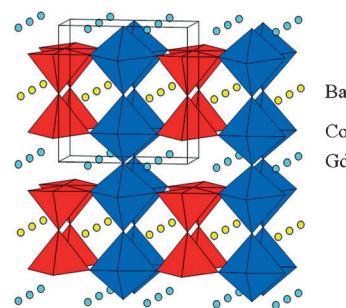


Abbildung 14. Kristallstruktur des „112“-Cobaltits $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, bestehend aus CoO_5 -Pyramiden und CoO_6 -Oktaedern

CoO_5 -Pyramiden miteinander verbunden sind, führt zu komplexen Nichtstöchiometrie-Phänomenen bezüglich des Sauerstoffs. Eine Änderung des Sauerstoffanteils δ kann die magnetischen und Transporteigenschaften der Oxide dramatisch beeinflussen, weil Cobalt in einem formal trivalenten Zustand ($\delta=0$) oder gemischtvaleant als $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ($\delta<0$) und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ($\delta>0$) vorliegen kann und sogar eine Disproportionierung von Co^{3+} in Co^{2+} und Co^{4+} möglich ist.^[43] Die simultane Änderung der Spinzustände des Cobalts kann zu unterschiedlichen magnetischen Wechselwirkungen, elektronischen Eigenschaften und, ähnlich wie bei den Manganaten, zur Phasentrennung führen. Das Auftreten hoher Magnetwiderstände beschränkt sich nicht auf diesen Strukturtyp, sondern wurde auch bei anderen Perowskit-Cobaltaten und ihren Abkömlingen beobachtet, z.B. bei Phasen der Ruddlesden- und Popper-Typen. All diese Oxide zeichnen sich ebenfalls durch einen ausgeprägten Sauerstoffmangel gegenüber der Idealformel ACoO_3 aus, und für viele von ihnen werden die Wechselbeziehungen zwischen Chemie und Physik noch immer diskutiert.

Thermoelektrische Cobaltate sind das zweite Beispiel für Cobaltate mit stark korrelierten Elektronen. Die Grundlagen für die Entdeckung, dass die Cobaltate Na_xCoO_2 ^[42] bei hoher Temperatur eine hohen Gütezahl zeigen, waren bereits aus einer damals 24 Jahre alten Studie bekannt.^[43] Na_xCoO_2 besitzt eine Schichtstruktur mit einer Dreieckgeometrie und ist aus oktaedrischen „ CoO_6 “-Schichten aufgebaut (Abbildung 15). Die hohe Leitfähigkeit von Na_xCoO_2 und seine hohe thermoelektrische Leistung bei Raumtemperatur waren schon seit 1973 bekannt. Aus den oben gemachten Aussagen über stark korrelierte Elektronen in Oxiden folgt, dass die hohe p-Leitfähigkeit dieser Cobaltate eine $\text{Co}^{\text{III}},\text{Co}^{\text{IV}}$ -Gemischvalenz voraussetzt. Diese allein reicht aber noch nicht aus, da in Cobaltoxiden generell eine starke magnetische Ordnung vorliegt. In diesem Fall tragen zwei Kristalleigenschaften zur Abnahme des Widerstands und zum gleichzeitigen Anstieg der thermoelektrischen Leistung bei: der Schichtcharakter der Struktur und die Dreiecksgeometrie des Cobalt-Untergitters. Es kommt zu einer Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale des Cobalts, die zur Überlappung eines schmalen a_{1g} -

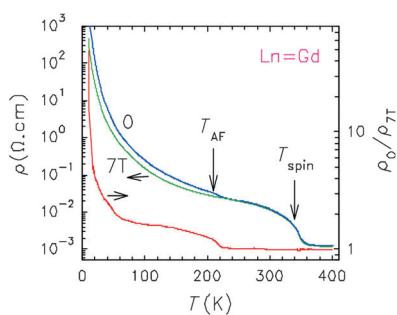


Abbildung 13. Metall-Isolator-Übergang (bei 0T und 7T) und hoher Magnetwiderstand im „112“-Perowskit $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$.

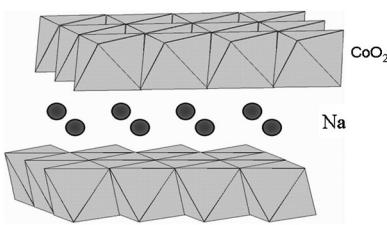


Abbildung 15. Schichtstruktur von Na_xCoO_2 , bestehend aus „ CoO_2 “-Schichten mit kantenverknüpften CoO_6 -Oktaedern sowie Na^+ -Ionen.

Bandes mit einem breiteren e'_g -Band führt. Folglich sind die Defektelektronen im e'_g -Band für die metallartige Leitfähigkeit verantwortlich, während die große Dichte von Zuständen am Fermi-Niveau zu großen Werten der thermoelektrischen Leistung führt. Bei hoher Temperatur, $T = 900\text{--}1200\text{ K}$, hat Na_xCoO_2 einen geringen Widerstand, $\rho \approx 2 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$, und eine hohe thermoelektrische Leistung, $S \approx 100\text{ }\mu\text{V}\text{K}^{-1}$,^[42,43] was eine gute Gütezahl $ZT = (S^2/\rho k)T$ ergibt, wobei k die thermische Leitfähigkeit ist. Der geringe k -Wert dieses Oxids scheint aus der Kationen-Fehlordnung der Na^+ -Ionen zwischen den „ CoO_2 “-Schichten zu resultieren. Viele Cobaltate mit Fehlpassung, die zu den Systemen „Tl-Sr-Co-O“ und „Bi-Sr-Co-O“ gehören,^[44] sind ausgiebig im Bezug auf ihre vorteilhaften thermoelektrischen Eigenschaften untersucht worden (für eine Übersicht siehe Abschnitt 6 von Lit. [40]). Strukturell sind diese Oxide sowohl mit Na_xCoO_2 als auch mit den Cupraten eng verwandt. Das illustriert die „Misfit“-Struktur ($\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2)_2(\text{CoO}_2)_{1.82}$ (Abbildung 16), die „ CoO_2 “-

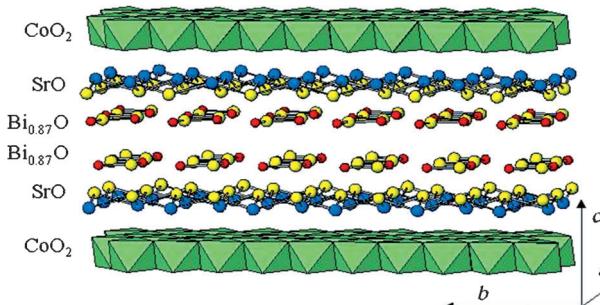


Abbildung 16. Misfit-Struktur der Cobaltate $(\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2)_2(\text{CoO}_2)_{1.82}$, bestehend aus oktaedrischen „ CoO_2 “-Schichten sowie „ $\text{Bi}_{1.74}\text{Sr}_2\text{O}_4$ “-Schichten (letztere sind mit dem NaCl-Typ verwandt).

Schichten enthält, die dem Na_xCoO_2 ähnlich sind und sich mit „ $\text{Bi}_{1.74}\text{Sr}_2\text{O}_4$ “-Schichten des NaCl-Typs abwechseln. Letzteres wiederum ist eine Analogie zu den Bismutcupraten. Damit erfüllt die Kristallchemie alle drei Bedingungen: Gemischtvalenz des Cobalts, Dreiecksgeometrie des Cobalt-Untergerüsts und Zweidimensionalität der Struktur, sodass sich diese Misfit-Strukturen durch eine erhöhte thermoelektrische Leistung auszeichnen, die bei Bismut-Cobaltaten bis $140\text{ }\mu\text{V}\text{K}^{-1}$ beträgt (Abbildung 17).^[44]

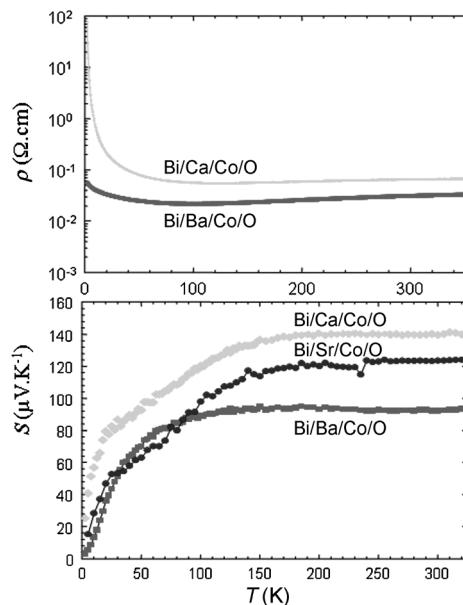


Abbildung 17. Widerstand ρ und thermoelektrische Leistung S gegen die Temperatur T für verschiedene Bismutcobaltite mit Fehlpassung.

Cobaltoxide sind jüngst auch als potentielle Quellen für multiferroische Materialien beschrieben worden. Das orthorhombische Cobaltat $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ^[45] gehört zu den wenigen multiferroischen Materialien, die zugleich ferrimagnetisch sind. Dieses gemischtvalente $\text{Co}^{II},\text{Co}^{III}$ -Oxid besitzt eine reine Tetraederstruktur (Abbildung 18) mit einer komplexen Ordnung der Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen als Ursache seiner ferrimagnetischen Eigenschaften unterhalb von 60 K. Man hat festgestellt, dass dieses „114“-Cobaltit die spezielle Punktsym-

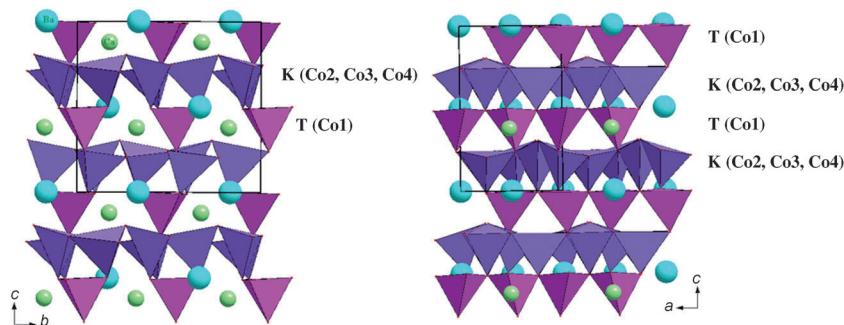


Abbildung 18. Tetraederstruktur des orthorhombischen „114“-Cobaltits $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, die Ladungsordnung der Co^{3+} - und Co^{2+} -Spezies zeigend ($\text{Co}^{2+} = \text{Co}2, \text{Co}3; \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = \text{Co}1, \text{Co}4$). Blaue Kugeln = Ba^{2+} , grüne Kugeln = Ca^{2+} , rosa Tetraeder = Dreiecksschichten, violette Tetraeder = Kago-mé-Schichten.

metriegruppe $m'm2'$ hat, in der Ferroelektrizität, Ferromagnetismus sowie Ferrotoroidizität erlaubt sind. Die drei Vektoren – Polarisierung, Magnetisierung und Toroidizität – stehen im rechten Winkel zueinander, was auf multiferroische Eigenschaften schließen lässt. Das wurde durch dielektrische und Polarisationsmessungen an diesem Oxid bestätigt,^[45] die einen eindeutigen Peak in der $\epsilon'(T)$ -Kurve bei T_c zeigten, der frequenzunabhängig gefunden wurde. Temperaturabhängige Polarisationsmessungen in einem Magnetfeld von $+111 \text{ kV m}^{-1}$ zeigten im Bereich von 45–40 K einen konstanten Wert von etwa $75 \mu\text{C m}^{-2}$ und jenseits von 40 K einen breiten Übergang, und die Polarisierung geht bei T_c gegen null (Abbildung 19a). Die mit einem negativen Magnetfeld von

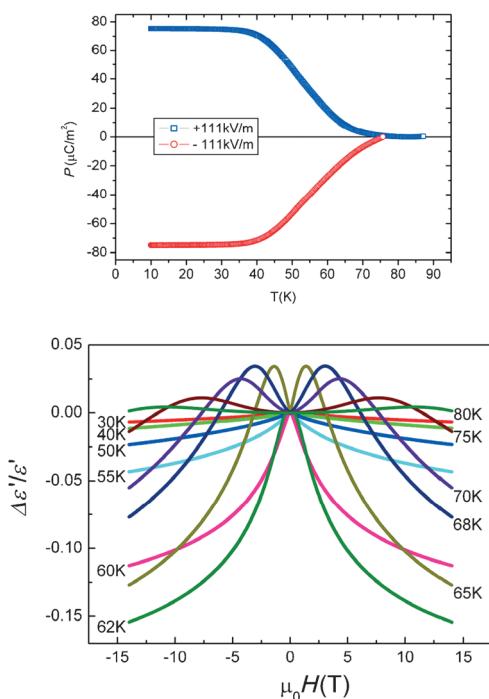


Abbildung 19. Multiferroische Eigenschaften von $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$: a) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Polarisierung $P(E=111 \text{ kV m}^{-1})$, die einen eindeutigen Übergang bei T_c und einen Vorzeichenwechsel von P bei der Umkehr von E zeigt. b) Relative dielektrische Permittivität bei 100 kHz für unterschiedliche Temperaturen als Funktion des Magnetfeldes.

-111 kV m^{-1} erhaltene Kurve war zu der vorigen symmetrisch. Die $\Delta\epsilon'/\epsilon(H)$ -Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 19b) zeigten an, dass ein maximaler magnetodielektrischer Effekt von etwa 16% um T_c herum erhalten wurden. Diese Ergebnisse bestätigen die große Bedeutung der Kristallchemie für die Kopplung von Ferrimagnetismus und Ferroelektrizität in den multiferroischen Oxiden, und sie weisen den Weg für die Erforschung neuer möglicher magnetischer Effekte innerhalb der „114“-Familie.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Kristallchemie von Übergangsmetallociden richtungsweisend für die Erforschung von stark korrelierten Elektronensystemen ist. Die physikalischen Eigenschaften solcher Materialien, insbesondere ihr Magnetismus und ihre elektronischen Eigen-

schaften, werden zweifellos stark von ihrer Chemie und komplexen Phänomänen, wie elektronische oder magnetische Phasentrennung oder Ladungs- und Orbitalordnung, bestimmt. Verstanden und kontrolliert werden können diese Eigenschaften nur auf der Grundlage der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie, des Jahn-Teller-Effekts und anderer Strukturverzerrungen sowie von Order-Disorder-Phänomenen. Solche Studien sind sehr hilfreich für die Erzeugung und Optimierung von Materialien für den Energiebereich, z.B. Hoch- T_c -Supraleiter und Thermoelektrika, und für Speichermedien auf der Basis magnetoresistiver und multiferroischer Oxide.

Eingegangen am 22. Juni 2012
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [2] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *Mater. Res.* **1985**, *20*, 667.
- [3] N. Nguyen, C. Michel, F. Studer, B. Raveau, *Mater. Chem.* **1982**, *7*, 413; N. Nguyen, C. Michel, F. Studer, B. Raveau, *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44*, 389; C. Michel, B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, *21*, 407; N. Nguyen, L. Er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 891.
- [4] R. J. Cava, B. Battlog, R. B. Van Dover, J. J. Krajewski, J. W. Waszak, R. M. Fleming, W. F. Peck, L. W. Rupp, P. Marsh, A. C. James, L. F. Schneemeyer, *Nature* **1990**, *345*, 602.
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torga, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, T. J. Huang, Y. Z. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908.
- [6] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone, D. Hinks, J. D. Jorgensen, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 57.
- [7] J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* **1987**, *12*, 1301.
- [8] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **1987**, *68*, 421.
- [9] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* **1949**, *1*, 463; B. Aurivillius, *Ark. Kemi* **1949**, *1*, 499; B. Aurivillius, *Ark. Kemi* **1950**, *2*, 519; B. Aurivillius, *Ark. Kemi* **1952**, *5*, 39.
- [10] H. Maeda, J. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L209.
- [11] N. Mizuno, U. Endo, J. Tschuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama, Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys. P* **1988**, *27*, L1225; U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L1476.
- [12] „Ruddlesden and Popper – Phases and Derivatives: Homologous Series of Transition Metal Oxides“: B. Raveau, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, New Age International, Darya Ganj, **2012**.
- [13] Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **1988**, *332*, 55; Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **1988**, *332*, 138.
- [14] S. N. Putilin, E. V. Antipov, M. Marezio, *Nature* **1993**, *362*, 226.
- [15] P. G. Radaelli, J. L. Wagner, B. A. Hunter, M. A. Beno, G. S. Knapp, J. D. Jorgensen, *Physica C* **1993**, *216*, 29; Q. Huang, J. W. Lynn, R. L. Mang, C. W. Chu, *Physica C* **1993**, *218*, 356.
- [16] O. Chmaissam, Q. Huang, E. V. Antipov, S. N. Putilin, M. Marezio, S. Loureiro, J. J. Capponi, J. L. Tholence, A. Santoro, *Physica C* **1993**, *217*, 265.
- [17] J. B. Goodenough, J. M. Longo, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, Bd. 4 (Hrsg.: K. H. Hellwege, O. Madelung), Springer, Berlin, **1970**.
- [18] R. M. Kusters, D. A. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica B* **1989**, *155*, 362.

- [19] R. von Helmolt, J. Wocker, B. Holzapfel, M. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2231.
- [20] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1990.
- [21] H. L. Ju, C. Kwon, R. L. Greene, T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2108.
- [22] Y. Tokura, A. Urishibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 3931.
- [23] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 3045.
- [24] C. Zener, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 403.
- [25] P. G. De Gennes, *Phys. Rev.* **1959**, *118*, 141.
- [26] A. Maignan, C. Simon, V. Caigaert, B. Raveau, *Solid State Commun.* **1995**, *96*, 623; B. Raveau, A. Maignan, V. Caigaert, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 424.
- [27] V. Caigaert, E. Suart, A. Maignan, C. Simon, B. Raveau, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIa* **1995**, *321*, 515.
- [28] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach, New York, **1999**.
- [29] *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides* (Hrsg.: C. N. R. Rao, B. Raveau), World Scientific, Singapore, **1998**.
- [30] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 5108.
- [31] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 3626.
- [32] Z. Jirák, S. Krupicka, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, F. Zounova, *J. Magn. Magn. Mater.* **1980**, *15*, 519; Z. Jirák, S. Krupicka, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, F. Zounova, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, *53*, 153; E. Pollert, S. Krupicka, E. Kuzmicova, *J. Phys. Chem. Solids* **1982**, *43*, 1137.
- [33] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, R15622.
- [34] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 162.
- [35] B. Raveau, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 29.
- [36] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, C. Autret, B. Raveau, D. Khomskii, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 174402.
- [37] P. V. Vanitha, A. Rulraj, A. R. Raju, C. N. R. Rao, *C. R. Acad. Sci.* **1999**, *2*, 595.
- [38] V. Hardy, S. Hébert, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *264*, 183; A. Maignan, V. Hardy, C. Martin, S. Hébert, B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7361.
- [39] B. Raveau, D. Zhu, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin, V. Hardy, S. Hébert, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 7055.
- [40] B. Raveau, Md. Motin Seikh, *Cobalt Oxides. From Crystal Chemistry to Physics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [41] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1421; L. Barbey, N. Nguyen, V. Caigaert, F. Studer, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 148.
- [42] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Ichinokura, *Phys. Rev. B* **1997**, *R12685*.
- [43] C. Fouassier, G. Metejka, J. M. Reau, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 532.
- [44] P. Boullay, B. Domengès, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1482; P. Boullay, B. Domengès, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 92; H. Leligny, D. Grebille, O. Perez, A. C. Masset, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *C. R. Acad. Sci. Ser. II Chim.* **1999**, *2*, 409; M. Hervieu, P. Boullay, C. Michel, A. Maignan, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1999**, *142*, 305; H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. C. Masset, M. Hervieu, B. Raveau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, 173; A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 166.
- [45] V. Caigaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 094417; K. Singh, V. Caigaert, L. Chapon, V. Pralong, B. Raveau, A. Maignan, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 024410.