

## ■ Wenn „bekleidete“ Elektronen schmelzen

Durch das Aufbrechen geordneter Polaronenstrukturen mittels äußerer Felder lassen sich kolossale Widerstandsänderungen induzieren.

Mit der Vergabe des Nobelpreises an Peter Grünberg und Albert Fert haben der Riesen-Magneto-Widerstandseffekt (GMR) in dünnen metallischen Mehrschichten und seine technologische wie wissenschaftliche Bedeutung allgemeine Aufmerksamkeit erfahren. Mit dem GMR-Effekt verwandt sind Widerstandsänderungen von etlichen Größenordnungen in Mangan-Oxiden beim Anlegen äußerer Magnetfelder [1]. In bestimmten Manganaten lässt sich dieser „Kolossale Magnetowiderstand“ (CMR) auch durch äußere elektrische Spannungen bzw. Ströme induzieren [2], was attraktive Anwendungen in der Speichertechnologie verspricht. Einer internationalen Gruppe von Forschern aus Göttingen, New York und Chicago ist es nun mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) gelungen, die mikroskopischen Ursachen dieser Widerstandsänderungen im Detail zu beobachten [3]. Der Schlüssel liegt demnach in der Ordnung der Ladungsträger, die stark mit dem Kristallgitter wechselwirken, wodurch sog. Polaronen entstehen.

Die Materialklasse der Übergangsmetalloxide, zu denen die Manganate zählen, weist ein breites, in weiten Grenzen einstellbares Spektrum an physikalischen Eigenschaften auf. Diese verdanken sie der komplexen Interaktion der korrelierten mikroskopischen Freiheitsgrade von Spin, Orbital und Ladung sowie deren Kopplung ans Kristallgitter. Aufgrund dieser Kopplung zwischen Ladung und Gitter entstehen Quasiteilchen [4]: Elektronen (oder Löcher) bewegen sich gemeinsam mit der sie umgebenden Gitterverzerrung – man spricht von Polaronen. Manganate kristallisieren in der Perowskit-Struktur, in der die Mangan-Ionen von oktaedrischen Sauerstoff-Käfigen umgeben sind, welche sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung an die Form der orbitalen Ladungs-

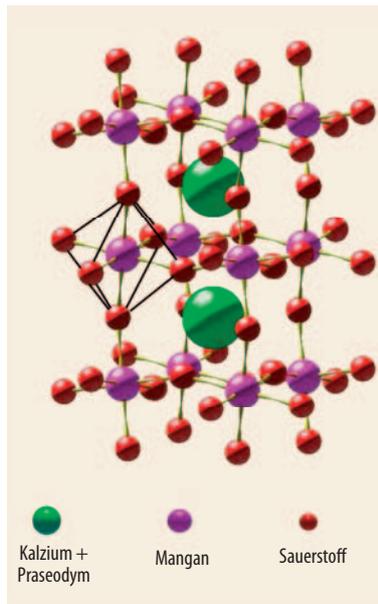


Abb. 1 Atomarer Aufbau der Kristallstruktur einer Praseodym-Kalzium-Manganat-Verbindung, welche kolossale feldinduzierte Änderungen des elektrischen Widerstands zeigt: Es handelt sich um eine  $GdFeO_3$ -artig verzerrte Perowskit-Struktur.

verteilung in ihrem Zentrum anpassen (Abb. 1). Dies kann zur entsprechenden kollektiven Verzerrung des Kristallgitters, dem Jahn-Teller-Effekt, führen. In ladungsdotierten Manganaten, z. B.  $Pr_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$ , hängen sowohl die lokalen Gitterverzerrungen als auch die magnetischen Eigenschaften

von der Besetzung der Gitterplätze und der Mobilität der Ladungsträger ab [5].

Die Korrelationen zwischen den Polaronen und das daraus resultierende kollektive Verhalten bestimmen ganz maßgeblich den Ladungstransport und die Möglichkeiten, diesen durch externe Felder zu beeinflussen. Eine „Kristallisation“ der Polaronen geht dabei mit einer langreichweitigen Ladungsordnung mit entsprechender statischer Gitterverzerrung einher, sodass das Material isoliert [6] oder sogar ferroelektrisch wird [7]. Unter dem Einfluss von chemischer Unordnung kann die Polaronenkonfiguration auch glasartig ungeordnet einfrieren [8]. Bleibt das Polaronensystem jedoch „flüssig“, so sind die Ladungen beweglich und das Material ist elektrisch leitend. Der Übergang vom Isolator zum Metall wird durch den „fest-flüssig“-Übergang des Systems erreicht; die „kolossalen“ Widerstandsänderungen gehen also einher mit dem „Schmelzen“ des Polaronengitters in externen Feldern.

Mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie gelang es nun, diesen Vorgang direkt zu beobachten sowie die Symmetrieeigenschaften des geordneten Polaronen-

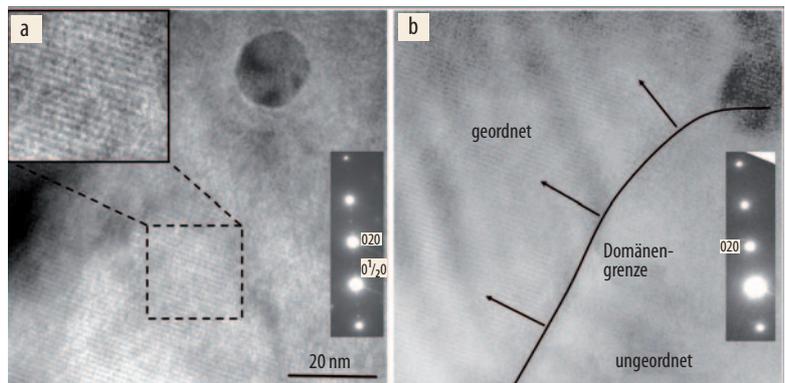


Abb. 2 Der kolossale elektroresistive Effekt (CER) lässt sich in  $Pr_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$  in situ mit dem TEM untersuchen: A) Ohne elektrischen Strom sind die Polaronen regelmäßig geordnet, was sich auch im Elektronenbeugungsmuster ausdrückt (Inset). B) Prägt man durch Anlegen einer Spannung einen elektrischen Strom /

auf, so beginnt sich die geordnete Polaronenstruktur zu bewegen und schmilzt schließlich in eine ungeordnete Polaronenflüssigkeit. Eine sich mit dem elektrischen Strom verschiebende Domänenwand trennt geordnete und ungeordnete Bereiche.

zustandes zu analysieren (Abb. 2). Dazu wurde durch eine extrem genau positionierbare Nanospitze *in situ* ein elektrisches Feld bzw. ein elektrischer Strom eingeschaltet. Unter dessen Einfluss beginnt sich der „Polaronenkristall“ zunächst gegen das Kristallgitter zu bewegen, bevor er nach einiger Zeit in eine ungeordnete „Polaronenflüssigkeit“ schmilzt. Gleichzeitig steigt die elektrische Leitfähigkeit um etliche Dekaden an – man spricht vom kolossalen elektroresistiven Effekt (CER). Der zugrunde liegende Isolator-Metall-Übergang ist gleichzeitig mit einer Änderung der magnetischen Ordnung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch verbunden und lässt sich daher auch durch magnetische Felder treiben (CMR). Jedoch ist der magnetoresistive Effekt hier eben nicht allein mit der einsetzenden Spin-Polarisation zu erklären, sondern er bedarf zusätzlich einer starken Elektron-Phonon-Kopplung, wel-

che zur Bildung und Lokalisierung der Polaronen führt.

Das „Schmelzen“ des Polaronengitters ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Das bedeutet zum einen, dass beide Phasen, geordnet und ungeordnet, in einem metastabilen Zustand koexistieren können. Ein Schaltvorgang induziert das Wachsen von leitfähigen Bereichen auf Kosten isolierender. Zum anderen zeigt sich Hysterese: Nach dem Schalten kann der leitfähige Zustand auch nach Abschalten des externen Feldes bzw. Stromes erhalten bleiben.

Das elektrische „Schreiben“ von leitfähigen Zuständen eröffnet die Möglichkeit von resistiven Schreib-Lese-Speichern (RRAMs) für nichtflüchtige Speicherchips in Handys oder USB-Sticks. Jedoch sollte man solche Perspektiven gelassen einschätzen: Die Temperatur und die Zeitskala, auf der sich der CER-Effekt (meta-)stabil schalten lässt, zusammen mit dem Problem einer

gegenwärtig immer noch relativ hohen residualen Leitfähigkeit im „isolierenden“, polaronisch geordneten Zustand, erfordern Geduld auf dem Weg zum Produkt. Die aktuellen Ergebnisse sind aber ein wesentlicher Schritt zum Verständnis der überaus reichen und komplexen Physik elektronisch korrelierter Materialien.

Joachim Hemberger

- [1] R. von Helmlolt et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993)
- [2] A. Asamitsu et al., Nature **388**, 50 (1997)
- [3] Ch. Jooss et al., PNAS **104**, 13597 (2007)
- [4] N. Manella et al., Nature **438**, 04273 (2005)
- [5] E. Dagotto, Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-Resistance, Springer, Berlin (2003)
- [6] J. Geck et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 236401 (2005)
- [7] D. V. Efremov et al., Nature Mater. **3**, 853 (2004)
- [8] D. N. Argyriou et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 036401 (2002); J. Deisenhofer et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005)