

Ordnung muss sein

Magnetoelektrische Effekte in Multiferroika

Manfred Fiebig

Stoffe, die gleichzeitig magnetische und elektrische Ordnung zeigen, stehen im Fokus der Festkörperforschung. Diese so genannten Multiferroika sind nämlich oft Quelle starker magnetoelektrischer Korrelationen: Ihre magnetischen Eigenschaften lassen sich also durch elektrische, ihre dielektrischen Eigenschaften durch magnetische Felder beeinflussen – eine Chance für neue Techniken von Schreib/Leseprozessen in der Datenspeicherung.

Die magnetischen und die elektrischen Eigenschaften von Stoffen ergeben sich aus dem Zusammenspiel von mikroskopischen Momenten. So richtet ein statisches Magnetfeld die atomaren magnetischen Momente in einem Körper aus, sodass sich diese zu einer makroskopisch messbaren Magnetisierung aufsummieren. Analog führt ein elektrisches Feld zu einer einheitlichen Ausrichtung der atomaren oder molekularen elektrischen Dipolmomente und damit zu einer makroskopisch messbaren elektrischen Polarisation. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts erkannte man jedoch, dass elektrische und magnetische Prozesse nicht unabhängig voneinander sind. 1888 zeigte Wilhelm Conrad Röntgen für dielektrische Medien, dass diese bei gleichförmiger Bewegung auch eine Magnetisierung tragen [1]. In allgemeiner Weise wurde die Äquivalenz magnetischer und elektrischer Felder unter Bewegung schließlich durch den relativistischen Feldtensor $F_{\mu\nu}$ zum Ausdruck gebracht. 1894 sagte Pierre Curie auch für ruhende Medien voraus, dass unter geeigneten Symmetriebedingungen ein elektrisches Feld E Quelle einer Magnetisierung M und ein magnetisches Feld H Quelle einer elektrischen Polarisation P sein kann [2]. In linearer Näherung wird dies durch die Gleichungen $M = \alpha E$ und $P = \alpha H$ zum Ausdruck gebracht. 1923 bezeichnete Peter Debye die durch α beschriebene Kopplung als magnetoelektrischen (ME) Effekt.

Mehr als sechs Jahrzehnte lang versuchte man vergeblich, den ME-Effekt experimentell nachzuweisen. Der Durchbruch kam 1956 mit der Erkenntnis, dass $\alpha \neq 0$ nur für magnetisch geordnete Materialien zu erwarten ist. 1959 wurde der ME-Effekt daraufhin für antiferromagnetisches Cr_2O_3 vorausgesagt und daran 1960 ($P = \alpha H$) und 1961 ($M = \alpha E$) auch beobachtet [3]. Von Beginn an war klar, dass die Wechselbeziehung zwischen magnetischen und elektrischen Eigen-

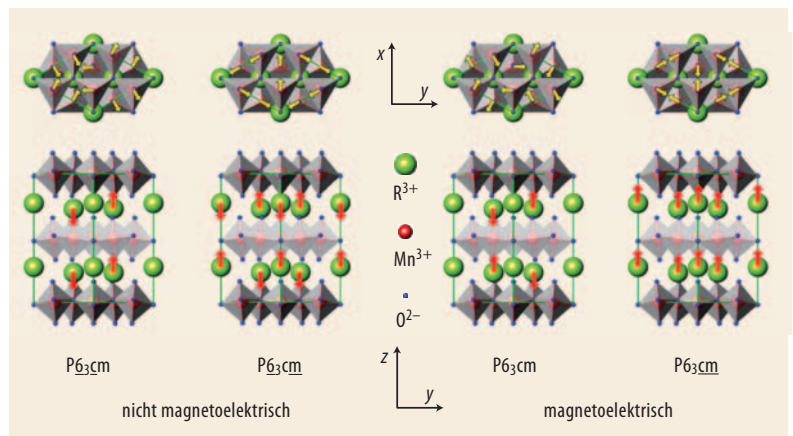


Abb. 1 Die Einheitszelle der hexagonalen Manganite wird durch die grünen Linien begrenzt und besitzt die kristallografische Symmetrie $P6_3cm$. Nur zwei der vier magnetischen Strukturen höchster Symmetrie erlauben den

magnetoelektrischen Effekt (rechts). Die gelben bzw. roten Pfeile zeigen die Richtung der magnetischen Momente der Mn^{3+} - bzw. R^{3+} -Ionen. Dabei steht R^{3+} für die Seltenerdionen Ho^{3+} bis Yb^{3+} .

schaften interessante Perspektiven für praktische Anwendungen bedeutet. Mithilfe des ME-Effekts lassen sich magnetische Felder in Spannungen transformieren, und elektrisches Schreiben oder Lesen magnetisch gespeicherter Information schien möglich.

Ein wesentliches Hindernis ist jedoch die geringe Größenordnung des Effekts. Die ME-Kopplung α ist durch das geometrische Mittel aus magnetischer und elektrischer Suszeptibilität beschränkt ($\alpha^2 \leq \chi_m \chi_e$) [4], und auch in starken elektrischen Feldern entspricht die magnetoelektrisch induzierte Magnetisierung in Cr_2O_3 der Umkehr von nicht mehr als einem einzigen von einer Million Cr^{3+} -Spins. Da nur wenige magneto-

KOMPAKT

- Seit 1958 sind Materialien bekannt, die simultan mehrere ferroische Ordnungen, z. B. ferroelektrisch und antiferromagnetisch, aufweisen. Diese Multiferroika genannten Systeme zeigen zum Teil starke magnetoelektrische Korrelationen (ME-Effekt).
- Von gigantischen ME-Effekten spricht man, wenn ein elektrisches (magnetisches) Feld nicht nur eine Magnetisierung (Polarisation) induziert, sondern sogar einen magnetischen (elektrischen) Phasenübergang treibt.
- Mit der Frequenzverdopplung, einer Methode der nichtlinearen Optik, lässt sich die elektrische und magnetische Domänenstruktur beobachten.

Prof. Dr. Manfred Fiebig, Universität Bonn, HISKP, Nussallee 14-16, 53115 Bonn – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Walter-Schottky-Preises 2006 bei der DPG-Frühjahrstagung in Dresden.

elektrische Materialien bekannt waren und die Theorie keine „Rezepte“ zur Erzeugung starker ME-Kopplungen lieferte, schwanden zunächst die Hoffnungen auf Bauelemente, die den ME-Effekt ausnutzen.

Dies änderte sich erst mit der Erkenntnis, dass Multiferroika eine Quelle sehr großer magnetoelektrischer Effekte sein können. Die Tatsache, dass ein Material gleichzeitig zwei unterschiedliche ferroische Ordnungen in einer Phase ausbilden kann, wurde zuerst 1958 an Materialien wie $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ nachgewiesen, das ferroelektrisch und antiferromagnetisch ist; das System zeigt jedoch nur eine schwache ferromagnetische Komponente. Bislang sind etwa 80 bis 100 Multiferroika bekannt, von denen nur zwei, nämlich $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ und $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, in der Natur vorkommen [3]. Die historisch bedeutendste multiferroische Substanz ist $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, deren ME-Kopplung so stark ist, dass magnetische und elektrische Domänen nicht unabhängig voneinander schalten können. Interessanterweise wurde dies früher als Nachteil bewertet, da man in den Multiferroika eine Art Datenspeicher mit doppelter Speicherbelegung (magnetisch und elektrisch) sah, was aber die Unabhängigkeit der Domänenstrukturen vorausgesetzt hätte. Heute dagegen ist man gerade an starken magnetoelektrischen Korrelationen interessiert, um so z. B. Daten zwar über magnetische Felder auf Datenträger zu speichern, die Information aber dann mithilfe einer angelegten elektrischen Spannung auszulesen. Dies könnte zu einer Erhöhung sowohl der Speicherdichte als auch der Schreib- bzw. Lesegeschwindigkeit beitragen.

Multiferroika können deshalb Quelle sehr starker ME-Korrelationen sein, weil in ferroelektrischen Ferromagnetika die Kopplungskonstante α trotz der Beschränkung durch die Relation $\alpha^2 \leq \chi_e \chi_m$ wegen $\chi_{e,m} \gg 1$ große Werte annehmen kann. Dies wurde unter anderem für perovskitisches TbMnO_3 gezeigt, in

dem der ME-Effekt so ausgeprägt ist, dass er bei Anlegen eines Magnetfeldes eine Umordnung des existierenden ferroelektrischen Zustands bewirken kann [5].

Weltweit wird derzeit intensiv die Synthese multiferroischer Materialien mit ausgeprägter Magnetisierung und Polarisation bei Raumtemperatur vorangetrieben. Zum Erreichen dieses Ziels werden zum einen Verbundmaterialien aus einer piezoelektrischen und einer magnetostriktiven Komponente gewachsen. Magnetoelektrisches Verhalten entsteht dadurch, dass sich bei Anlegen eines magnetischen Feldes die magnetostriktive Komponente mechanisch verzerrt. Die Verzerrung überträgt sich auf die piezoelektrische Komponente, die daraufhin eine elektrische Spannung generiert. Systeme dieser Art sollen im Folgenden nicht weiter betrachtet werden, da ME-Kopplung hier lediglich als Produkteffekt in einem eng begrenzten Magnetfeldintervall simuliert werden kann, aber nicht als intrinsische Materialeigenschaft der Ausgangskomponenten auftritt [3].

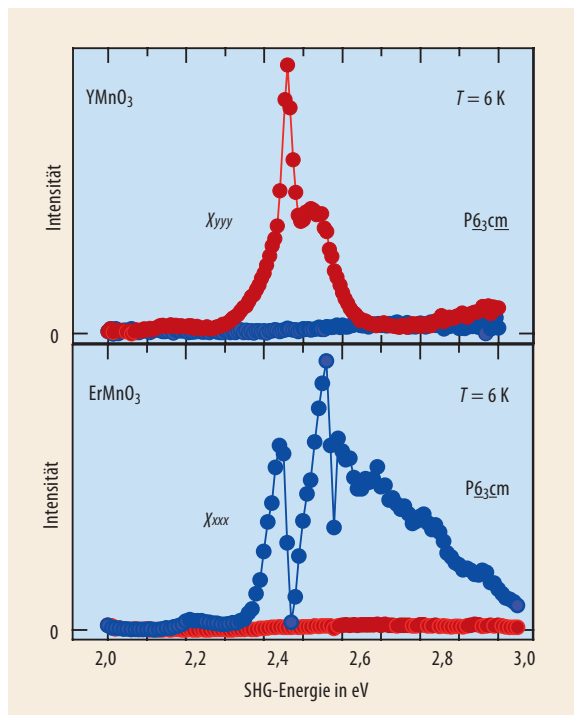
Die multiferroischen Manganite

Ein anderer Ansatz zur Erzeugung neuer Multiferroika beruht auf der erst kürzlich gewonnenen Erkenntnis, dass die Zahl derzeit bekannter magnetischer Ferroelektrika deshalb so gering ist, weil sich die klassischen Mechanismen für elektrische und magnetische Ordnung einander ausschließen. In den meisten Ferroelektrika geht die spontane Polarisation auf die Existenz eines leeren 3d-Orbitals zurück, das mit einem 2p-Sauerstofforbital hybridisiert und so zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung und damit zu einem elektrischen Dipolmoment führt. Magnetische Ordnung setzt dagegen die Existenz eines teilweise gefüllten 3d-Orbitals voraus, sodass ungepaarte Spins vorhanden sind. Kandidaten für das gleichzeitige Auftreten magnetischer Ordnung und starker ME-Effekte sind daher Materialien, in denen die Ferroelektrizität nicht auf dem Mechanismus der p-d-Hybridisierung beruht. Eine Reihe alternativer Mechanismen wurde inzwischen identifiziert [3].

Im Folgenden werde ich zeigen, dass das multiferroische System der hexagonalen Manganite (RMnO_3 mit $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{Ho-Lu}$) Quelle einer Reihe sehr unterschiedlicher ME-Effekte ist. Ein *passiver* ME-Effekt lässt sich in Form einer Kopplung der magnetischen und der elektrischen Domänenstruktur beobachten. Ein *aktiver* ME-Effekt besteht dagegen in der Kontrolle der magnetischen Struktur mithilfe eines angelegten elektrischen Feldes. *Lokale* ME-Effekte treten zudem im Bereich der Domänenwände auf.

Beim Abkühlen der hexagonalen Manganite tritt, je nach Material, zunächst zwischen 500–1000 K eine ferroelektrische Polarisationsdichte von $5,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ entlang der hexagonalen z-Achse auf. Quelle dieser Ordnung ist ein geometrischer Effekt [6], sodass die Bildung einer koexistierenden magnetischen Phase möglich ist. Diese tritt bei 73 bis 124 K als antiferro-

Abb. 2 Aufgrund der magnetischen Struktur trägt zum frequenzverdoppelten Signal (SHG) in dem hexagonalen Manganit YMnO_3 nur die Komponente χ_{yyy} der Suszeptibilität bei (rot, oben) bzw. in ErMnO_3 nur χ_{xxx} (blau, unten).



magnetische Dreiecks-Anordnung der Mn^{3+} -Ionen in der xy -Ebene senkrecht zur sechszähligen z -Achse auf. In den Komponenten mit $R = Ho, \dots, Yb$ tritt bei ca. 5 K noch die magnetische Ordnung der Seltenerdionen hinzu. Ein ME-Effekt ist nur bei zweien der vier magnetischen Strukturen mit der höchsten Symmetrie möglich (Abb. 1, $P6_3cm$ und $P6_3cm$).

Die Untersuchung von magnetoelektrischen Korrelationen im $RMnO_3$ -System setzt eine experimentelle Technik voraus, die gleichzeitig Zugang zur elektrischen und zur magnetischen Struktur bietet. Außerdem muss diese räumlich aufgelöste Daten liefern, damit Kopplungen zwischen den koexistierenden Domänenstrukturen untersucht werden können. Auch antiferromagnetische Strukturen sollten darstellbar sein, da viele der derzeit bekannten Multiferroika eine antiferromagnetische Komponente tragen. All dies sind Anforderungen, die die nichtlineare Optik in idealer Weise erfüllt.

Der einfachste nichtlinear-optische Prozess ist die Frequenzverdopplung oder Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG). Sie wird durch die Gleichung $P(2\omega) = \epsilon_0 \chi E(\omega) E(\omega)$ beschrieben, wobei E das elektrische Feld des einfallenden Lichts bei der Frequenz ω und P die im Material induzierte Polarisation bezeichnet, die Quelle einer emittierten Lichtwelle bei der Frequenz 2ω ist. Die Suszeptibilität χ ist ein Tensor 3. Stufe, der die Kopplung der Lichtwellen bei ω und 2ω parametrisiert. Die Komponenten von χ werden sowohl durch die ferroelektrische Ordnung mit der Polarisation P als Ordnungsparameter als auch durch die magnetische Ordnung mit ℓ als Ordnungsparameter mitbestimmt. In Ferromagneten bezeichnet ℓ die Magnetisierung, in Antiferromagneten dagegen allgemeiner den geordneten Anteil der magnetischen Momente. Betrachtet man nur lineare Abhängigkeiten, so ergibt sich $\chi = \chi_0 + \chi(P) + \chi(\ell) + \chi(P\ell)$. Hierbei repräsentiert $\chi(P)$ die Beiträge zur SHG, die ausschließlich an die ferroelektrische Struktur koppeln, während $\chi(\ell)$ ausschließlich die antiferromagnetische Struktur wiedergibt. Entsprechend koppelt die Komponente $\chi(P\ell)$ an das „ME-Produkt“ der Ordnungsparameter. Nach dem von-Neumann-Symmetrieprinzip muss die Form der Tensorkomponenten χ_{ijk} die Symmetrie der zugrundeliegenden Struktur widerspiegeln, sodass sich im Gegenzug über die Kenntnis der zum SHG-Signal beitragenden Tensorkomponenten die Symmetrie und damit die magnetische und/oder elektrische Struktur ableiten lassen (Abb. 2) [7].

Da die SHG ein Prozess mit geringer Lichtausbeute ist, wurde für alle hier beschriebenen Experimente ein Lasersystem verwendet, das im ultravioletten bis infraroten Spektralbereich Lichtpulse mit einer Pulslänge von 3 ns und einer Pulsintensität von einigen mJ erzeugt. Die Polarisation des eingestrahnten Lichtes wurde mithilfe optischer Verzögerungsplatten gesetzt, während die Polarisation der emittierten SHG-Welle mit einer Polarisationsfolie analysiert und auf einer gekühlten Digitalkamera dargestellt wurde.

Passive magnetoelektrische Phasenkontrolle

$YMnO_3$ emittiert lediglich y -polarisiertes SHG-Licht, das der Suszeptibilität χ_{yyy} zugeordnet werden kann, während χ_{xxx} verschwindet (vgl. Abb. 2). Nach einer Symmetrieanalyse deutet dies auf die mit $P6_3cm$ bezeichnete Struktur hin, bei der alle Mn^{3+} -Spins entlang kristallografischer x -Achsen liegen [8]. $ErMnO_3$ emittiert dagegen lediglich x -polarisiertes SHG-Licht, was auf $\chi_{xxx} \neq 0$ und $\chi_{yyy} = 0$ hinweist. Der Symmetrieanalyse nach ergibt sich hierfür die mit $P6_3cm$ bezeichnete Struktur, bei der alle Mn^{3+} -Spins entlang kristallografischer y -Achsen liegen. Das SHG-Signal aller dargestellten Komponenten verschwindet bei der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur, was eindeutig auf dessen magnetischen Ursprung hindeutet. Auch unterhalb der Ordnungstemperatur kann das magnetische SHG-Signal mit einem entlang der z -Achse angelegten magnetischen Feld von einigen Tesla zum Verschwinden gebracht werden. Mithilfe der Symmetrieanalyse lässt sich dies auf einen Übergang in die $P6_3cm$ -Phase zurückführen, bei der die Mn^{3+} -Spins ebenfalls entlang kristallografischer x -Achsen liegen, aber im Gegensatz zu den Nullfeldphasen eine entgegengesetzte Orientierung in benachbarten Mn^{3+} -Ebenen entlang z auf-

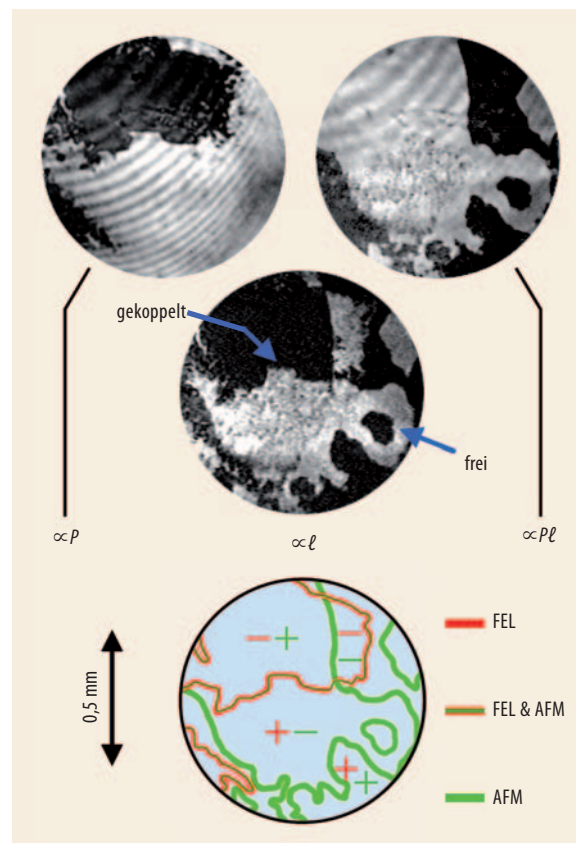


Abb. 3 Ferroelektrische (FEL, $\propto P$), antiferromagnetische (AFM, $\propto \ell$) und magnetoelektrische ($\propto P\ell$) Domänenstruktur in $YMnO_3$. Die hellen und dunklen Stellen entsprechen Bereichen mit entgegengesetzter Orientierung von P , ℓ oder $P\ell$. Alle ferroelektrischen Domänenwände sind an antiferromagnetische Domänenwände gekoppelt. Darüber hinaus gibt es zusätzlich freie antiferromagnetische Domänenwände, die mit den ME-Wänden identisch sind. Das Schema unten zeigt alle Domänen und Domänenwände.

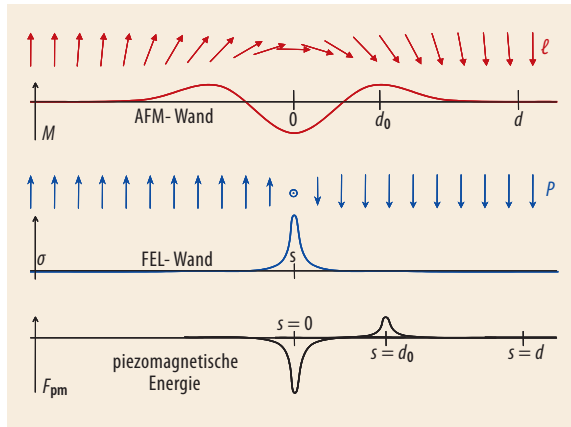


Abb. 4 Modell für die Kopplung ferroelektrischer und antiferromagnetischer Domänenwände. Die antiferromagnetischen Wände sind Quelle einer lokalen Magnetisierung M ; die ferroelektrischen Wände induzieren eine lokale Verzerrung σ . Die piezomagnetische Kopplung von Magnetisierung und Verzerrung ändert die Gesamtenergie um den Betrag $F_{pm} \propto M\sigma$, der für die Abstände $s = 0$, $s = d_0$ und $s = d$ zwischen der ferroelektrischen und der antiferromagnetischen Domänenwand schematisch gezeigt ist.

weisen [9]. Mithilfe der SHG lässt sich das magnetische Phasendiagramm des RMnO_3 -Systems sehr einfach und vor allem eindeutig bestimmen (vgl. **Abb. 2**). Ähnlich eindeutig lassen sich ferroelektrische ($\propto \chi(P)$), antiferromagnetische ($\propto \chi(\ell)$) und magnetoelektrische ($\propto \chi(P\ell)$) SHG-Beiträge über ihre Polarisationsabhängigkeit voneinander unterscheiden.

In einer YMnO_3 -Probe zeigen die koexistierenden ferroelektrische und die antiferromagnetische Domänenstruktur eine bemerkenswerte Korrelation (**Abb. 3**) [10], die sich über eine holografische Interferenztechnik sichtbar machen lässt [11]. Überall dort, wo sich eine ferroelektrische Domänenwand gebildet hat, ist gleichzeitig auch eine antiferromagnetische Domänenwand zu finden. Diese „gekoppelten“ Domänen bilden sich mit jedem Abkühlen unter die antiferromagnetische Ordnungstemperatur stets an derselben Stelle, sofern nicht die ferroelektrische Struktur verändert wird. Darüber hinaus gibt es noch „freie“ antiferromagnetische Domänen, deren Topografie sich nicht an der räumlichen Verteilung der ferroelektrischen Domänen orientiert. Die Struktur der „freien“ Domänen wird durch den magnetoelektrischen SHG-Beitrag wiedergegeben. Sie ändert sich mit jedem Zyklus durch die antiferromagnetische Ordnungstemperatur.

Im Gegensatz zu $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ kann die Kopplung der ferroelektrischen und der antiferromagnetischen Domänen in YMnO_3 nicht als ME-Volumeneffekt aufgefasst werden, da dieser symmetriebedingt verboten ist. Ein Modell, das die eigentümliche Kopplung dennoch erklärt, zeigt **Abb. 4**. Es berücksichtigt, dass eine antiferromagnetische Domänenwand sich aufgrund des geringen Energieaufwands, den die Umkehr des Ordnungsparameters erfordert, über viele Einheitszellen erstreckt. Die Magnetisierung, die durch die Domänenwand erzeugt wird, kann so über einen möglichst großen Bereich verteilt werden. Im Gegensatz dazu kostet die Umkehr des ferroelektrischen

Ordnungsparameters sehr viel Energie, sodass sich die entsprechende Domänenwand nur über wenige Gitterzellen erstreckt. Die Verzerrung, die in der Domänenwand durch die entgegengesetzte Verschiebung der Ionen in benachbarten Domänen erzeugt wird, ist somit erheblich, da sie nicht über einen größeren Bereich verteilt werden kann. Das Zusammenwirken der Magnetisierung M der antiferromagnetischen Domänenwand und der Verzerrung σ der ferroelektrischen Domänenwand führt auf einen Beitrag $F_{pm} = q M \sigma$ zur freien Energie. Dieser piezomagnetische Beitrag ist in YMnO_3 im Gegensatz zum magnetoelektrischen Effekt symmetriee erlaubt. Der piezomagnetische Tensor q ist hierbei Ausdruck eines lokalen, auf die Domänenwände beschränkten ME-Effektes. Während in der Regel die Bildung antiferromagnetischer Domänen wegen der aufzubringenden Wandenergie energetisch ungünstig ist, *reduziert* die Bildung antiferromagnetischer Domänenwände in YMnO_3 die Gesamtenergie über den piezomagnetischen Effekt, wenn die magnetischen und elektrischen Wände sich zentral überlappen [12].

Aktive magnetoelektrische Phasenkontrolle

Bei einer passiven ME-Korrelation von Ordnungen wie in **Abb. 3** ist die Kopplung der magnetischen an die elektrischen Domänen sehr ausgeprägt, lässt sich aber nicht in Hinsicht auf die Erzeugung einer bestimmten Domänenstruktur kontrollieren. Im Weiteren wurde daher versucht, eine multiferroische Ordnungsstruktur auch aktiv über den ME-Effekt zu beeinflussen, um so einem magnetoelektrisch gesteuerten Schaltprozess näher zu kommen.

Abb. 5a zeigt die Temperaturabhängigkeit des SHG-Signals von HoMnO_3 mit und ohne ein entlang der z-Achse angelegtes statisches elektrisches Feld. In Abwesenheit des Feldes wird unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur $T_N = 75$ K ein magnetisch induziertes SHG-Signal beobachtet, das den als $\text{P6}_3\text{cm}$ bzw. $\text{P6}_3\text{c1}$ bezeichneten Strukturen in **Abb. 1** zuzuordnen ist. Bei der Reorientierungstemperatur $T_R = 37$ K ändert sich die Polarisation des Signals um 90° , was auf eine 90° -Rotation der Mn^{3+} -Spins zurückzuführen ist. Liegt das elektrische Feld an, so wird abgesehen von oberflächengebundenen Beiträgen kein magnetisches SHG-Signal mehr beobachtet. Die räumlich aufgelöste Abbildung der SHG-Intensität in **Abb. 5** zeigt, dass sich dessen Verschwinden auf den mit Elektroden bedampften Bereich der Probe beschränkt und – wie eine Symmetrieanalyse zeigt – auf eine Änderung der magnetischen Struktur des Mn^{3+} -Gitters auf $\text{P6}_3\text{c1}$ zurückzuführen ist [13]. Offensichtlich ist das *elektrische* Feld in der Lage, die *magnetische* Struktur der Probe zu steuern. Wie die räumlich aufgelöste Faraday-Rotation¹⁾ in der HoMnO_3 -Probe für entgegengesetzte elektrische Feldrichtungen zeigt, beschränkt sich der Einfluss des elektrischen Feldes nicht auf die antiferromagnetische Struktur des Mn^{3+} -Untergitters (**Abb. 5b**). Überraschenderweise beeinflusst das elektrische

1) Die Faraday-Rotation ist ein direktes Maß für die ferromagnetische Magnetisierung oder die durch ein externes magnetisches Feld induzierte Magnetisierung einer Probe.

Feld auch die Magnetisierung prägnant, und zwar mit einem Beitrag, dessen Vorzeichen von der Richtung des elektrischen Feldes abhängt. Die räumliche Verteilung dieses Beitrags, der durch $\Delta\Phi = \Phi(+E) - \Phi(-E)$ gegeben ist, ist sehr viel homogener als die Faraday-Rotation der Bilder für $\Phi(+E)$ und $\Phi(-E)$. Die Quelle der durch das elektrische Feld induzierten Magnetisierung kann nicht das Mn^{3+} -Untergitter sein, da dieses nach **Abb. 1** in jedem Fall antiferromagnetisch geordnet ist und somit keine makroskopische Magnetisierung trägt. Der ferromagnetische Beitrag muss somit dem Ho^{3+} -Untergitter zugeordnet werden. Ferromagnetische Seltenerd-Ordnung wurde bereits bei einigen hexagonalen Manganiten beobachtet, aber die Tatsache, dass sich diese bei Ho^{3+} durch ein elektrisches Feld gezielt induzieren lässt, ist neu.

Im Folgenden soll nun sowohl im Rahmen einer makroskopischen als auch einer mikroskopischen Betrachtung gezeigt werden, dass der ME-Effekt die Ursache für den E-Feld-induzierten magnetischen Phasenübergang ist.

Makroskopische Betrachtung

Aus makroskopischer Sicht ist der ME-Beitrag zur freien Energie F eines Systems durch den Ausdruck

$$F_{ME} = \alpha EH$$

gegeben. Aus diesem lassen sich durch Ableiten die bereits bekannten Ausdrücke $P = -\partial F_{ME}/\partial E = \alpha H$ und $M = -\partial F_{ME}/\partial H = \alpha E$ gewinnen. Anstelle der ME-Kopplungskonstante α kann auch die „nackte“ Konstante $\alpha^* = \alpha/\chi_e\chi_m$ benutzt werden, aus der die magnetische und elektrische Suszeptibilität des Mediums herausgezogen wurde. Man erhält dann

$$F_{ME} = \alpha^* DB,$$

mit der dielektrischen Verschiebung D und der magnetischen Induktion B . Diese Darstellung ist insbesondere beim Vorliegen einer spontanen Magnetisierung oder Polarisation sinnvoll. Diesen Gleichungen zufolge kann der ME-Effekt dazu beitragen, die Gesamtenergie abzusenken. Bei den magnetischen Strukturen $P6_3cm$ und $P6_3c1m$ besteht diese Möglichkeit jedoch nicht, da der ME-Effekt hier verboten ist. Ein magnetischer Phasenübergang in die Strukturen $P6_3c1m$ und $P6_3cm$ ist somit energetisch vorteilhaft, sobald die Anisotropieenergie, die für die entsprechende Spinreorientierung aufzuwenden ist, durch den ME-Energiegewinn übertrifft wird. Das angelegte elektrische Feld führt diesen Zustand herbei, da es das $HoMnO_3$ in einen ferroelektrisch eindomänen Zustand überführt, in dem die dielektrische Verschiebung D ihren Maximalwert erreicht. Der Energiegewinn aus dem ME-Beitrag wird durch die beobachtete ferromagnetische Ordnung der Ho^{3+} -Spins weiter vergrößert, da diese auch den Wert der magnetischen Induktion B in die Höhe treibt.

Die Energiebetrachtung zeigt somit, dass in einem Multiferroikum der ME-Effekt, über die Induktion einer bloßen Polarisation bzw. Magnetisierung hinaus, auch in der Lage ist, magnetische oder elektrische

Phasenübergänge zu treiben [5]. Dies wird häufig als „gigantischer“ ME-Effekt bezeichnet. Die Symmetrie des Ausdrucks $F_{ME} = \alpha^* DB$ legt nahe, dass auch ein angelegtes magnetisches Feld in der Lage sein sollte, den Übergang der Seltenerd-manganite in die $P6_3c1m$ - und $P6_3cm$ -Phasen zu treiben. Dies wurde auch tatsächlich beobachtet [8, 9].

Mikroskopische Betrachtung

Im nächsten Schritt sollen die Wechselwirkungsprozesse geklärt werden, die für die ME-Kopplung verantwortlich sind. Da der „gigantische“ ME-Effekt nur in $RMnO_3$ -Komponenten mit teilweise gefüllter 4f-Schale ($R = Ho, \dots, Yb$) und nur unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur des Mn^{3+} -Gitters beobachtet wird, muss er auf die Wechselwirkung der magnetischen Momente der Seltenerd- mit den Übergangsmetallionen zurückgehen. Da diese Wechselwirkung nur über die O^{2-} -Ionen vermittelt werden kann, bezeichnet man sie als magnetischen Superaustausch. Der Beitrag des Superaustauschs zur freien Energie ist durch $F_{ex} = \sum_{ij} S^{Mn(i)} A^{(ij)} S^{R(j)}$ gegeben, wobei i und j die Mn^{3+} bzw. R^{3+} -Ionen der Einheitszelle durchnummerieren und $A^{(ij)}$ die entsprechende Superaustauschmatrix bezeichnet.

Eine Analyse der in **Abb. 1** gezeigten Struktur ergibt, dass es genau vier verschiedene Typen von Superaustauschpfaden gibt, deren zugehörige Matrixelemente mit A_1 bis A_4 bezeichnet werden [9]. Vernachlässigt man die ferroelektrische Verzerrung der Einheitszelle, erhält man sogar nur einen einzigen Austauschpfad wegen $A_1 = A_2 = A_3 = A_4$. Eine Summierung aller Bei-

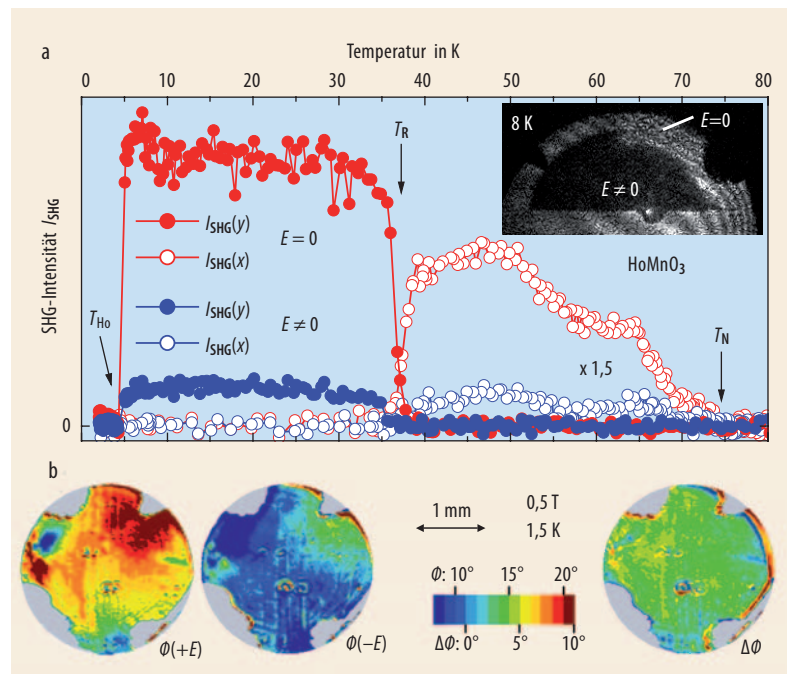


Abb. 5 Die magnetische Struktur von $HoMnO_3$ lässt sich über ein elektrisches Feld kontrollieren. (a) Das Anlegen des Feldes führt zum Verschwinden des SHG-Signals im gesamten Temperaturbereich, was auf den Phasenübergang zur Struktur $P6_3c1m$ hindeutet. (b) Gleichzeitig

wird durch das elektrische Feld eine Magnetisierung induziert, deren Vorzeichen von der Richtung des E -Feldes abhängt und die sich in der Faraday-Rotation Φ äußert, eine der Magnetisierung proportionale Rotation der Polarisationsebene des Lichts.

träge zu F für die durch das angelegte Feld induzierte, mit P_{6_3cm} bezeichnete magnetische Struktur von $HoMnO_3$ führt auf den Ausdruck

$$F_{ex} = 6\ell S^{Mn} S^R [(A_1 - A_2) - (A_3 - A_4)].$$

Der magnetische Superaustausch ist somit in der Lage, die Gesamtenergie abzusenken. Die Energieabsenkung beruht darauf, dass die ferroelektrische Verzerrung die Balance der magnetischen Superaustauschpfade stört, sodass sich die Differenzen der Terme A_1 bis A_4 nicht mehr kompensieren können. Der ferroelektrisch modifizierte magnetische Superaustausch ist somit die mikroskopische Quelle des ME Effekts im multiferroischen $RMnO_3$ -System. Das mikroskopische Modell zeigt auch, warum der ME-Effekt für die mit P_{6_3cm} und P_{6_3cm} bezeichneten Spinstrukturen verboten ist: Für diese kompensieren sich die ferroelektrisch modifizierten Superaustauschbeiträge aus der oberen und der unteren Hälfte der Einheitszelle, sodass man $F_{ex} = 0$ erhält.

Auf dem Weg zu den Anwendungen

Wie die hier dargestellten Experimente gezeigt haben, sind magnetisch geordnete Ferroelektrika die Quelle ausgeprägter Korrelationen zwischen der magnetischen und der elektrischen Phase. Aufgrund der multiferroischen Eigenschaften sind „gigantische“ ME-Effekte möglich, bei denen ein angelegtes elektrisches Feld einen magnetischen Phasenübergang treibt und in der Lage ist, die Richtung der damit zusammenhängenden Magnetisierung gezielt zu setzen. Daneben wurden auch Korrelationen zwischen magnetischen und elektrischen Domänen mit lokalen ME-Effekten in den Domänenwänden nachgewiesen.

Dies sind bereits wichtige Schritte auf dem Weg zum magnetoelektrischen Schalter oder Datenspeicher. Andere unentbehrliche Erfolge bei der Nutzbarmachung der Multiferroika stehen jedoch noch aus. Noch immer ist kein ferroelektrischer Ferromagnet bekannt, der eine starke Polarisierung ($> 1 \mu C/cm^2$) und eine starke Magnetisierung ($> 1 \mu_B/\text{Einheitszelle}$) bei Raumtemperatur aufweist. Mikroskopische Mechanismen, die zu ME-Verhalten führen, sind nur in Einzelfällen, wie dem hier geschilderten, bekannt. Die Formulierung eines substanzunabhängigen Konzepts, das alle ferroischen und antiferroischen Ordnungsformen auf verallgemeinerte Weise in Beziehung setzt, könnte für das grundsätzliche Verständnis multiferroischer Ordnungsformen sehr hilfreich sein. Bestrebungen für den Übergang von Volumenkristallen zu multiferroischen geeignet strukturierten dünnen Schichten befinden sich noch in den Anfängen.

Die Situation im Jahr 2006 ist dadurch charakterisiert, dass multiferroische Substanzen eine scheinbar unerschöpfliche Quelle neuartiger und faszinierender physikalischer Phänomene sind, die unser Wissen über hochkorrelierte Systeme beträchtlich erweitern. Ein umfassendes Konzept zum Verständnis der Multi-

ferroika liegt jedoch noch in einiger Ferne. Erfolgreiche Ansätze für ihre technische Nutzbarmachung sind zurzeit vor allem im Bereich der Verbundmaterialien zu finden, in denen multiferroisches und ME-Verhalten durch das Mischen von zwei oder mehr Komponenten *simuliert* wird. Von diesen Systemen sind zwar keine Erkenntnisse über intrinsisches multiferroisches oder ME Verhalten zu erwarten, aber in Hinblick auf technologische Anwendungen stehen sie unmittelbar vor dem Durchbruch.

Danksagung

Danken möchte ich vor allem denjenigen, die meine bisherige wissenschaftliche Laufbahn unterstützt haben: Dietmar Fröhlich (Dortmund), Roman Pisarev (St. Petersburg), Kenjiro Miyano (Tokio), Yoshinori Tokura (Tokio) und Thomas Elsässer (Berlin). Zu den Arbeiten, die hier beschrieben wurden, haben insbesondere Thomas Lottermoser (Berlin, Tsukuba) und Thomas Lonkai (Berlin, Tübingen) beigetragen, denen ich für die äußerst angenehme Zusammenarbeit danke. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der DFG, die meine Forschung an ME-Effekten in Multiferroika durch ein Heisenbergstipendium möglich machte.

Literatur

- [1] W. C. Röntgen, Ann. Phys. **35**, 264 (1888)
- [2] P. Curie, J. Physique **3**, 393 (1894)
- [3] M. Fiebig, J. Phys. D **38**, R123 (2005)
- [4] W. F. Brown, R. M. Hornreich und S. Shtrikman, Phys. Rev. **168**, 574 (1968)
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura, Nature **426**, 552003 (2003)
- [6] B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti und N. A. Spaldin, Nat. Mater. **3**, 164 (2004)
- [7] M. Fiebig, V. V. Pavlov und R. V. Pisarev, J. Opt. Soc. Amer. B **22**, 96 (2005)
- [8] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, S. Leute, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov und R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **84**, 5620 (2000); M. Fiebig, T. Lottermoser und R. V. Pisarev, J. Appl. Phys. **93**, 8194 (2003)
- [9] M. Fiebig, C. Degenhardt und R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **88**, 027203 (2002)
- [10] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev und R. V. Pisarev, Nature **419**, 818 (2002)
- [11] S. Leute, Th. Lottermoser und D. Fröhlich, Opt. Lett. **24**, 1520 (1999); M. Fiebig, D. Fröhlich, T. Lottermoser und S. Kallenbach, Opt. Lett. **29**, 41 (2004)
- [12] A. V. Goltsev, R. V. Pisarev, Th. Lottermoser und M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **90**, 177204 (2003)
- [13] Th. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amman, D. Hohlwein, J. Ihringer und M. Fiebig, Nature **430**, 541 (2004)

DER AUTOR

Manfred Fiebig, Jahrgang 1965, studierte in Dortmund, wo er 1996 über nichtlineare Spektroskopie an antiferromagnetischen Domänen promovierte. Nach Postdoc-Aufenthalten in Tokio und Dortmund habilitierte er sich im Jahr 2001. Als Heisenberg-Stipendiat am Berliner Max-Born-Institut hat er sich seit 2002 hauptsächlich mit der Untersuchung von Multiferroika und ultraschnellen Magnetisierungsvorgängen mit optischen Methoden beschäftigt. Im Frühjahr 2006 wurde er auf eine Professur an der Uni Bonn berufen.

