

Wände mit besonderer Funktion

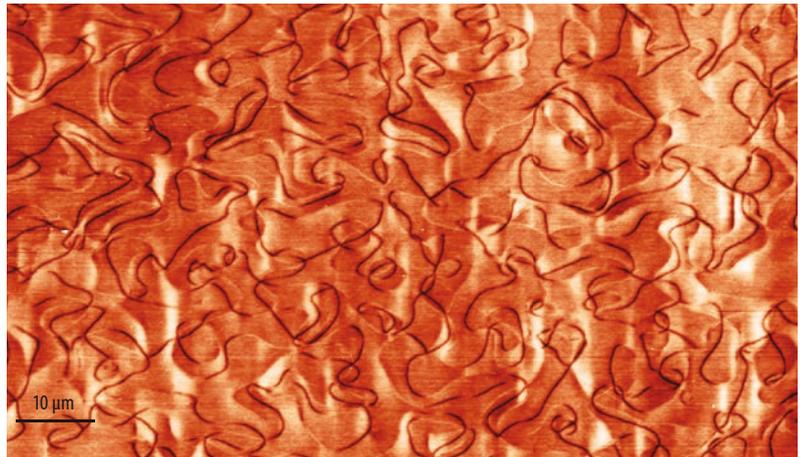
Domänenwände in Multiferroika lassen sich gezielt beeinflussen und besitzen einzigartige funktionale Eigenschaften.

Dennis Meier

Die Grenzfläche zwischen zwei Materialien kann völlig andere Eigenschaften besitzen als ihre Umgebung. Beispielsweise kann die Zwischenschicht zwischen zwei Isolatoren elektrisch leitfähig sein. Seit einiger Zeit sind ferroelektrische Domänenwände in Multiferroika als spezielle Grenzflächen in das Zentrum des Interesses gerückt. Sie lassen sich nicht nur erzeugen, vernichten und verschieben, sondern durch elektrische und magnetische Felder gezielt manipulieren. Damit könnten sie unter anderem als räumlich mobile Leiterbahnen dienen.

Oxidische Materialien besitzen viele wissenschaftlich interessante und technologisch nützliche Eigenschaften. Verantwortlich hierfür ist das starke Wechselspiel der elektronischen Ladungsträger in diesen Materialien, das zu einzigartigen physikalischen Phänomenen führt. Hierzu zählen exotische magnetische Ordnungsstrukturen, kolossale magnetoresistive Effekte, Hochtemperatursupraleitung und vieles mehr. Besonders interessant sind oxidische Grenzflächen [1]. Sie entstehen, wenn zwei Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften aufeinandertreffen. Dabei spielt es eine untergeordnete Rolle, ob diese Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung oder etwa der Gitterstruktur liegen. Generell bedeutet das Auftreten einer Grenzfläche einen Symmetriebruch gegenüber der homogenen Ordnung des umliegenden Materials. Dieser Symmetriebruch spiegelt sich in der lokalen mikroskopischen Struktur wider und ermöglicht neue Materialeigenschaften. Zusätzlich verursachen Grenzflächen lokale Verspannungen im Kristallgitter und Anomalien in der Ladungsverteilung. Aufgrund dieser Eigenschaften können oxidische Grenzflächen ein faszinierendes und facettenreiches Eigenleben entwickeln.

Ein prominentes Beispiel für eine funktionale oxidische Grenzfläche ist die Zwischenschicht, die entsteht, wenn die beiden Isolatoren LaAlO_3 (LAO) und SrTiO_3 (STO) aufeinandertreffen [2]. An der Grenzfläche entwickelt sich ein freies Elektronengas, das die Leitfähigkeit lokal drastisch erhöht. Bei genügend tiefen Temperaturen treten sogar supraleitende Eigenschaften auf. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, wie sehr sich Grenzflächen vom umliegenden Material abheben können und welche physikalischen Überraschungen sich hier verbergen.



Messung Jakob Schaab

Die hellen und dunklen Linien zeigen die Domänenwände mit unterschiedlicher Leitfähigkeit im Material ErMnO_3 . Die Leitfähigkeit lässt sich gezielt manipu-

ren. Dies eröffnet interessante Perspektiven für die Entwicklung nanoskopischer Schaltkreise.

Kürzlich sind ferroelektrische Domänenwände als eine neue Art oxidischer Grenzfläche ins Zentrum des Interesses geraten. Ferroelektrische Materialien, z. B. Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Lithiumniobat (LiNbO_3), besitzen eine spontane elektrische Polarisierung, die sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes schalten lässt. Ähnlich wie die spontane Magnetisierung in Ferromagneten kann diese Polarisierung dazu dienen, Informationen zu speichern, was man sich in FeRAMs (Ferroelectric Random Access Memories) zunutze macht. Ohne äußere Felder zerfällt die elektrische Ordnung typischerweise in Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung der Polarisierung, bekannt als Domänen [3]. Das Material minimiert so etwaige elektrische Streufelder und kann damit seine Gesamtenergie ab-

KOMPAKT

- Zwischenschichten entstehen an der Grenze zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften. Ihr Verhalten kann sich grundlegend vom umliegenden Material unterscheiden.
- Ferroelektrische Domänenwände sind räumlich mobile Zwischenschichten und bieten insbesondere in Multiferroika großes Anwendungspotenzial.
- Durch gezielte Manipulation der Wände ist es beispielsweise möglich, die Leitfähigkeit festzulegen.
- Mittels Magnetfeldern lassen sich Domänenwände zudem zwischen neutralen und geladenen Zuständen hin und her schalten.

Prof. Dr. Dennis Meier, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Sem Sælandsvei 12, 7034 Trondheim, Norway – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Gustav-Hertz-Preises auf der Jahrestagung der DPG in Münster

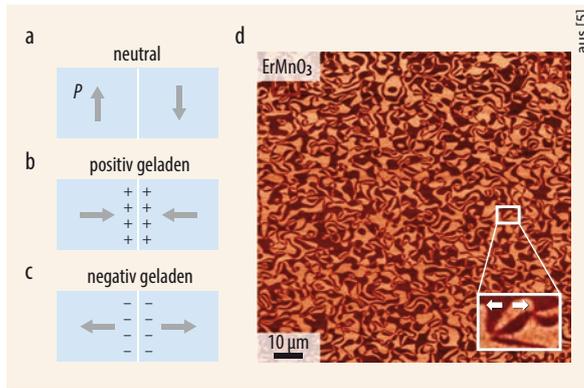


Abb. 1 Ferroelektrische Domänenwände können neutral (a) oder geladen (b, c) sein. Sie lassen sich beispielsweise mit der Piezokraftmikroskopie abbilden (PFM). Hierbei wird über die Spitze eines Rasterkraftmikroskops eine elektrische Spannung an das Material angelegt, das sich je nach Polarisierung lokal zusammenzieht oder ausdehnt und die Spitze entsprechend auslenkt. Das Auslesen der mechanischen Antwort erlaubt somit die nanometergenaue Abbildung von +P- und -P-Domänen (d). Das Inset zeigt den Ladungszustand der Domänenwände.

senken. Hierbei entstehen Domänenwände, welche die homogen geordneten Domänen voneinander trennen. Ähnlich wie die LAO/STO-Grenzfläche können diese Wände völlig andere Eigenschaften aufweisen als das umliegende Material.

Direkt beobachtet wurde das besondere Verhalten zuerst an ferroelektrischen Wänden in Bismutferrit (BiFeO_3) [4]. Eigentlich ist BiFeO_3 elektrisch gut isolierend. Lokale Strommessungen zeigten aber, dass dies nicht für die Domänenwände gilt. Im Gegensatz zum Rest des Materials besitzen manche Domänenwände gute elektronische Leitfähigkeit. Zudem sind sie räumlich mobil und lassen sich nach Bedarf verschieben.

Ob eine ferroelektrische Domänenwand elektrisch leitfähig ist oder nicht und welche Anwendungsmöglichkeiten bestehen, hängt stark von ihrer Elektrostatik ab. Üblicherweise unterscheidet man zwischen drei grundlegenden Wandtypen (Abb. 1a–c): neutrale sowie positiv und negativ geladene Wände. Diese Bezeichnung geht auf die Polarisationskomponente P senkrecht zur Domänenwand zurück. Im Fall der geladenen Wände gibt es eine Diskontinuität in P , was nach dem Gaußschen Gesetz gebundene Ladungen ρ hervor-

ruft, $\text{div } P = -\rho$. Die gebundenen Ladungen bewirken eine Umverteilung der mobilen Ladungsträger im Material und spielen damit eine Schlüsselrolle für das Auftreten anomaler Transportphänomene [6]. BaTiO_3 verhält sich beispielsweise wie ein n-Typ-Halbleiter mit Elektronen als Majoritätsladungsträger. Bevorzugt halten sich die Elektronen nahe der positiv geladenen Domänenwände auf, wo sie die gebundenen Polarisationsladungen abschirmen. Liegt nun eine Spannung an, so tragen die zusätzlichen Elektronen zur Antwort des Materials bei und erhöhen den Strom lokal signifikant.

Domänenwände in Multiferroika

Völlig neue funktionale Eigenschaften der Domänenwände ergeben sich in Materialien, die nicht nur ferroelektrisch, sondern auch ferroelastisch, -magnetisch oder -toroidisch sind. Diese Materialien sind als Multiferroika bekannt [3]. Besonders reizvoll für technische Anwendungen ist die Kombination ferroelektrischer und ferromagnetischer Ordnung, da sie es erlaubt, Magnetismus durch elektrische Felder zu kontrollieren. Dies ist für das Design neuartiger Speichertechnologien von großem Interesse und wurde daher bereits intensiv auf makroskopischen Skalen untersucht.

Interessanterweise spiegelt sich das spezielle Verhalten multiferroischer Materialien auch in den Eigenschaften ihrer Domänenwände wider. In vielen Multiferroika erscheint Ferroelektrizität als sekundärer Effekt, getrieben etwa durch eine spontane Änderung der Geometrie des Kristallgitters oder langreichweitige magnetische Ordnung. Die Ferroelektrizität spielt also eine untergeordnete Rolle. Dadurch können sich äußerst exotische Domänenwandkonfigurationen stabilisieren, welche in klassischen Ferroelektrika wegen ihrer hohen Energiekosten normalerweise nicht auftreten. So entstehen zum Beispiel maximal geladene Domänenwände (Abb. 1b, c), ohne dass besondere Präparationsverfahren notwendig wären. Darüber hinaus bietet die Kopplung an das Gitter oder den Magnetismus einen zusätzlichen Freiheitsgrad, der zur Kontrolle der Domänenwände und ihrer Eigenschaften dienen kann. Dies sollen zwei Beispiele verdeutlichen.

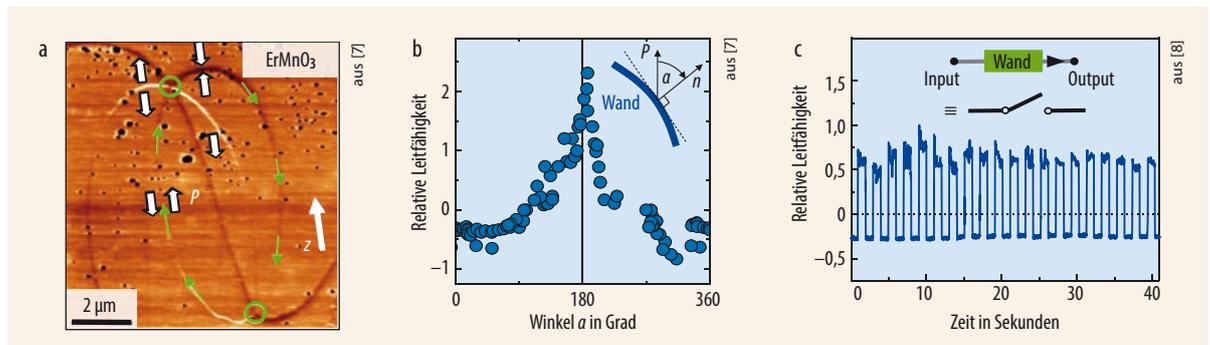


Abb. 2 Lokale Strommessungen zeigen, dass leitende (hell) und isolierende (dunkel) ferroelektrische Domänenwände auftreten (a). Folgt man der hervorge-

hobenen Wand zwischen den grün markierten Ankerpunkten, zeigt sich, dass ihre lokale Leitfähigkeit durch die Ausrichtung relativ zur spontanen Polaris-

tion des Materials bestimmt ist (b). Durch Anlegen einer moderaten Schaltspannung ΔV ist es möglich, isolierende Wände leitend zu machen.

Geometrisch induzierte Ferroelektrizität

Bereits vor mehr als 50 Jahren gelang es, die Morphologie der ferroelektrischen Domänen in hexagonalen Manganaten (RMnO_3 mit $R = \text{Sc, Y, In, Dy bis Lu}$) sichtbar zu machen. Allerdings wissen wir erst seit kurzem, dass ein struktureller Phasenübergang das Domänenmuster diktiert, welches dann von der ferroelektrischen Ordnung adaptiert wird [3]. Bei dieser sog. geometrisch induzierten Ferroelektrizität kann ein komplexes Netzwerk von Domänenwänden entstehen (Abb. 1d). In dem Beispiel zeichnet es sich durch zwei Charakteristika aus: Zum einen treffen in allen Kreuzungspunkten genau sechs Wände aufeinander. Diese sechszähligen Kreuzungspunkte sind topologisch geschützt und stellen bei Raumtemperatur „Ankerpunkte“ dar, die selbst bei hohen elektrischen Feldern an Ort und Stelle bleiben. Zum anderen mäandrieren die Wände zwischen den Ankerpunkten, wobei die Ausrichtung der spontanen Polarisation kaum eine Rolle spielt. Als Konsequenz ergibt sich ein breites Spektrum neutraler und geladener Wandzustände [7].

Mittels einer lokalen Strommessung lässt sich der Bereich zwischen den Ankerpunkten abbilden (Abb. 2a). Hierbei zeigen sich positiv geladene Wände mit reduzierter Leitfähigkeit (dunkel) und negativ geladene Wände mit erhöhter Leitfähigkeit (hell). Zwischen diesen beiden Extremzuständen variiert die Wandleitfähigkeit kontinuierlich, bestimmt durch die Orientierung der Wand relativ zur Polarisation (Abb. 2b). Wie bei BaTiO_3 lässt sich das Verhalten der Wände durch eine Umverteilung mobiler Ladungsträger verstehen. Die Majoritätsladungsträger in ErMnO_3 sind Löcher (p-Typ). Aufgrund ihrer positiven Ladung halten sie sich bevorzugt an negativ geladenen Wänden auf und erhöhen damit die lokale Leitfähigkeit. Von positiv geladenen Wänden halten sie sich fern, was die Leitfähigkeit absenkt (Abb. 2b). Die Transporteigenschaften skalieren mit der Ausrichtung der Wände, welche die lokale Dichte gebundener Ladungen vorgibt.

Im Prinzip ist es also möglich, die lokale Leitfähigkeit durch eine Drehung der Wand kontinuierlich zuzustimmen. Alternativ zur Drehung lassen sich Minoritätsladungsträger (Elektronen) mit einbeziehen, um die Wandeigenschaften zu kontrollieren [8]. Elektronen liegen in erhöhter Zahl an positiv geladenen Wänden vor, ihr Beitrag zum Strom fällt bei erhöhter Spannung ins Gewicht. Dadurch ist es möglich, zwischen isolierenden und leitenden Zuständen durch Anlegen einer Spannung ΔV hin und her zu schalten (Abb. 2c). Das Verhalten entspricht dem eines digitalen Schalters und stellt einen ersten Durchbruch in Hinblick auf die Entwicklung domänenwandbasierter elektronischer Bauelemente dar.

Noch ist dies zwar Grundlagenforschung, doch das Beispiel ErMnO_3 zeigt bereits eindrucksvoll das große technologische Potenzial und die hohe Flexibilität von Domänenwänden in Multiferroika mit geometrisch getriebener Ferroelektrizität.

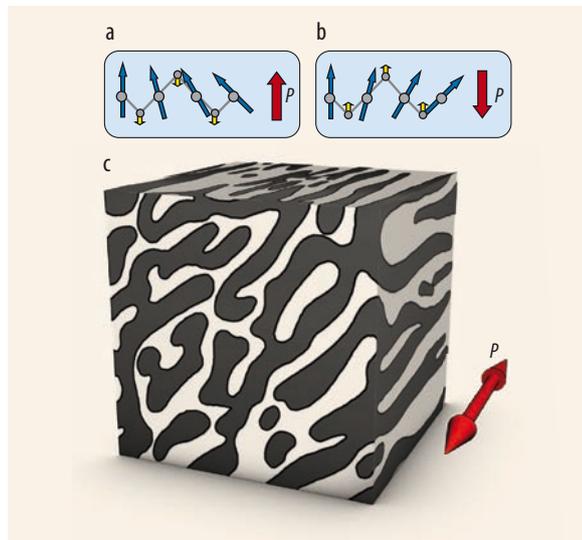


Abb. 3 Nichtinversionssymmetrische magnetische Spinspiralen (blau) können ferroelektrische Ordnung induzieren, wobei der Drehsinn die Gitterverzerrung (gelb) und damit die Ausrichtung der elektrischen Polarisation vorgibt (a, b). Die dabei entstehenden Polarisationsdomänen (c) sind durch spezielle Wände begrenzt, deren magnetische und elektrische Eigenschaften besonders stark gekoppelt sind.

Magnetisch induzierte Ferroelektrizität

Weitere Kontrollmöglichkeiten ergeben sich an Domänenwänden in Materialien mit stark gekoppelter elektrischer und magnetischer Ordnung. Zwei wohlbekannte Vertreter sind Terbiummanganat (TbMnO_3) und Manganwolframat (MnWO_4). In beiden Systemen entwickelt sich bei tiefen Temperaturen eine spiralförmige magnetische Struktur, die nicht inversionssymmetrisch ist und durch Wechselwirkung mit dem Gitter und den Elektronen ferroelektrische Ordnung induziert [3]. Die Richtung der elektrischen Polarisation ist hierbei durch den Drehsinn der Spirale vorgegeben. Folglich sind rechts- und linksdrehende Spiralen eindeutig mit elektrischen $+P$ - und $-P$ -Zuständen verknüpft (Abb. 3a, b). Ähnlich wie bei geometrisch getriebenen Ferroelektrika ist die elektrische Ordnung gezwungen, sich in ein vorgegebenes Domänenmuster zu integrieren, ohne selbst großen Einfluss darauf zu haben. Abb. 3c zeigt derartige Hybriddomänen am Beispiel von MnWO_4 .

Auch in Manganwolframat formieren sich spontan positiv und negativ geladene Wandsegmente. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber hexagonalen Manganaten ist hierbei die Eins-zu-eins-Kopplung an den Magnetismus des Systems. Sie ermöglicht es, den elektronischen Wandzustand durch magnetische Felder zu steuern. Bei $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,05$) gelang es erstmals, die elektronische Konfiguration einer Domänenwand magnetisch zu kontrollieren [9]. Der Zusatz von Kobalt (Co) senkt die magnetische Anisotropie von MnWO_4 , ohne die spiralförmige magnetische Ordnung zu zerstören. Die niedrigere Anisotropie erlaubt es, die Ausrichtung der Spirale durch Anlegen eines Magnetfeldes zu verändern und damit P kontinuierlich um 90° zu drehen (Abb. 4a). Seit 2003 ist bekannt, dass derartige

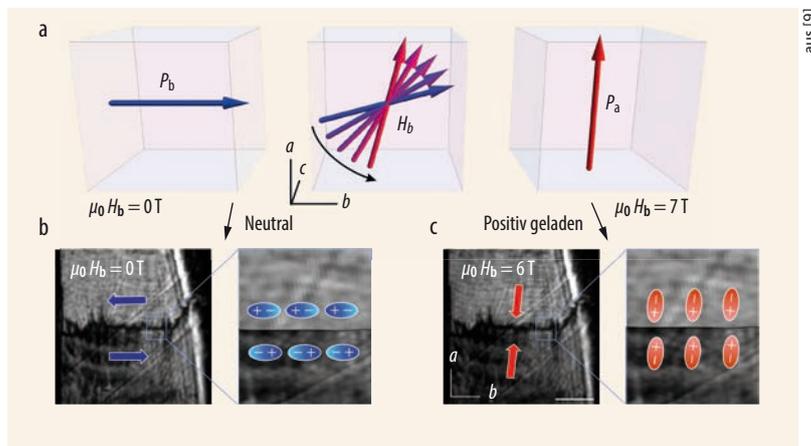


Abb. 4 Magnetfelder drehen die elektrische Polarisation in Co-dotiertem MnWO_4 (a). Da die Domänenwände ihre Position im Magnetfeld beibehalten, lässt sich die elektrische Wandkonfiguration kontrolliert und gezielt von „neutral“ zu „geladen“ schalten.

magnetoelektrische Kontrollmöglichkeiten auf makroskopischen Längenskalen existieren. Die neue, überraschende Entdeckung war, dass diese auch dazu dienen können, einzelne Domänenwände gezielt zu manipulieren. Mittels optischer Mikroskopiestudien gelang es zu zeigen, dass selbst komplexe Domänenmuster erhalten bleiben, wenn die elektrische Polarisation gedreht wird (Abb. 4b, c). Dies funktioniert sogar, wenn die Polarisationsdrehung diskontinuierlich erfolgt wie in TbMnO_3 [10]. Im nächsten Schritt gilt es herauszufinden, inwiefern sich die Polarisationsdrehung in der lokalen Leitfähigkeit widerspiegelt und gegebenenfalls zur Steuerung von Strömen nützlich sein kann.

Im Prinzip können Magnetfelder also dazu dienen, Domänenwände zwischen neutralen und geladenen Zuständen hin und her zu schalten, ohne dabei die Position oder Ausrichtung der Wand zu ändern. Trotzdem sind die Wände in magnetisch induzierten Ferroelektrika keinesfalls immobil. Möchte man eine Wand verschieben, eliminieren oder neue Wände hinzufügen, ist dies durch das Anlegen elektrischer Felder möglich. Darüber hinaus lassen sich neutrale und geladene Wände nach Bedarf gezielt durch Laserlicht generieren, was schnelles und flexibles Schreiben von funktionalen Domänenwänden in Aussicht stellt [11].

Von der Grundlage zur Anwendung

Generell bieten Domänenwände in Multiferroika viele funktionale Eigenschaften, die neue Perspektiven für zukünftige Anwendungen eröffnen. Es ist möglich, Wände zu erzeugen, zu vernichten und zu verschieben oder ihr elektronisches Verhalten durch elektrische und magnetische Felder zu manipulieren. Damit haben die Wände das Potenzial, als mobile Leiterbahnen zu dienen. Zudem sind sogar elektronische Bauteile wie domänenwandbasierte Transistoren oder Logikelemente denkbar. Ein großer Zukunftstraum ist es, komplette Schaltkreise basierend auf Domänenwänden zu entwickeln, die sich jederzeit anpassen, erweitern und optimieren lassen und somit nicht veralten.

*

Bedanken möchte ich mich bei Thomas Lorenz, Manfred Fiebig und Ramamoorthy Ramesh für ihre wissenschaftliche Unterstützung auf

dem Weg von multiferroischen Einkristallen über multiferroische Domänen zu Domänenwänden. Ich möchte mich zudem bei allen Mitarbeiterinnen, Mitarbeitern, Doktorandinnen und Doktoranden bedanken, die maßgeblich an den wissenschaftlichen Ergebnissen beteiligt waren. Hervorzuheben ist hier Jakob Schaab. Außerdem bedanke ich mich bei der Alexander von Humboldt-Stiftung und dem Schweizerischen Nationalfond für finanzielle Unterstützung. Weiterer Dank geht an die Norwegian University of Science and Technology, das Onsager Fellowship-Programm, das Outstanding Academic Fellows-Programm, und das Research Council of Norway für die großartige Unterstützung.

Literatur

- [1] H. Y. Hwang et al., *Nature Materials* **11**, 103 (2012)
- [2] J. Mannhart und D. G. Schlom, *Science* **327**, 1607 (2010)
- [3] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Meier und M. Trassin, *Nature Reviews Materials* **1**, 16046 (2016)
- [4] J. Seidel et al., *Nature Materials* **8**, 229 (2009)
- [5] J. Schaab et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232904 (2014)
- [6] D. Meier, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 463003 (2015)
- [7] D. Meier et al., *Nature Materials* **11**, 284 (2012)
- [8] J. Mundy et al., *Nature Materials* **16**, 622 (2017)
- [9] N. Leo et al., *Nature Comm.* **6**, 6661 (2015)
- [10] M. Matsubara et al., *Science* **348**, 1112 (2015)
- [11] S. Manz et al., *Nature Photonics* **10**, 653 (2016)

DER AUTOR

Dennis Meier studierte Physik an der Universität zu Köln und wurde 2010 an der Uni Bonn promoviert, ausgezeichnet mit dem Dissertationspreis der Stiftung für Physik und Astronomie in Bonn. Danach forschte er als Feodor Lynen-Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung an der UC Berkeley in den USA. Ab 2013 arbeitete er als Gruppenleiter an der ETH Zürich, wo er sich 2015 habilitierte. Seit 2016 ist er Associate Professor und Onsager Fellow an der NTNU in Trondheim, Norwegen, wo er mit seinem Team funktionale topologische Nanostrukturen in Festkörpern erforscht.

