

Das Labor für In-situ-SHG an der ETH Zürich – mit anderem Blick betrachtet

STERN-GERLACH-MEDAILLE

Mit anderem Blick betrachtet

Nichtlineare optische Prozesse erlauben es, Multiferroika orts- und zeitaufgelöst abzubilden.

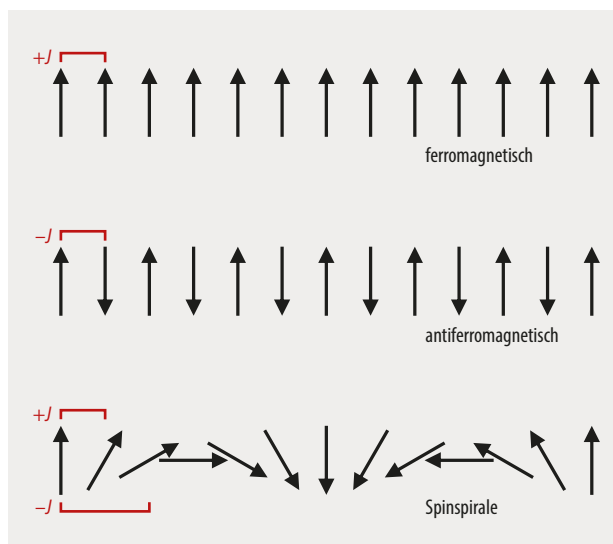
Manfred Fiebig

Ferroische Materialien zeichnen sich durch eine spontane, schaltbare Ordnung aus, durch die sich die Symmetrie ändert. Nichtlineare optische Prozesse koppeln an die Änderung an und erlauben es, ferroische Zustände ortsaufgelöst abzubilden und ihre zeitliche Entwicklung zu verfolgen. Das gilt vor allem für Multiferroika mit magnetischer und elektrischer Ordnung, deren Wechselwirkung so analysierbar wird.

Ferromagnete sind eine seit 2500 Jahren bekannte Form geordneter Materie. Bei einer bestimmten Temperatur richten sich die atomaren magnetischen Momente eines Ferromagneten einheitlich aus, was zu einem äußeren magnetischen Feld führt. Ferromagnetismus ist so

bedeutsam, weil sich die Magnetisierung durch ein äußeres Feld steuern lässt. Während ein natürlicher Ferromagnet größere Bereiche mit unterschiedlicher Ausrichtung der Magnetisierung (Domänen) aufweist, kann ein äußeres Magnetfeld in der gesamten Probe einen einheitlich magnetisierten Zustand erzeugen. Auf dieser Kontrollierbarkeit basieren analoge und digitale Datenspeicherung.

Vor gut hundert Jahren kam die Idee auf, dass es noch weitere Formen spontaner Ordnung geben müsste. So ist seit 1920 bekannt, dass sich die elektrischen Dipolmomente von Rochelle-Salz bei 297 K spontan und einheitlich ausrichten, sodass ein äußeres elektrisches Polarisierungsfeld entsteht [1], das durch ein elektrisches Feld orientierbar ist. Solche Materialien stellen ein elektrisches Analogon



zu Ferromagneten dar und heißen daher Ferroelektrika. Die Vorsilbe „ferro“ bezieht sich nicht mehr auf das Material Eisen, sondern allgemein auf die Eigenschaft der schaltbaren spontanen Ordnung. 1969 ergänzte die Ferroelastizität als spontane einheitliche Verzerrung eines Materials das Duo [2]. Darüber hinaus ist seit 1948 mit dem Antiferromagnetismus eine alternative Form magnetischer Ordnung bekannt [3]. Dabei richten sich die magnetischen Momente eines Materials ebenfalls spontan und einheitlich aus – jedoch in Gruppen, deren Gesamtmagnetisierung null ergibt: Antiferromagnete besitzen trotz ihrer Ordnung kein Magnetfeld.

Derzeit findet eine intensive Suche nach neuen Formen spontaner magnetischer, elektrischer oder elastischer Ordnung statt. Zudem herrscht großes Interesse an Multiferroika: Materialien, die mindestens zwei Formen ferroischer Ordnung in einer Phase aufweisen. Da sich ferroelektrische Zustände in der Regel mit einer ferroelastischen Verzerrung bilden, stellen Multiferroika an sich nichts Ungewöhnliches dar. Von speziellem Interesse ist jedoch die Koexistenz magnetischer und elektrischer Ordnung, die in der Natur nur selten auftritt. Sie hat enorme Bedeutung, denn die Kopplung beider Ordnungen erlaubt es, die Magnetisierung mit stromfreien elektrischen Feldern zu steuern – anstatt mit stromgenerierten magnetischen Feldern, die Energie verbrauchen und Abwärme erzeugen. Aufgrund dieser einzigartigen Möglichkeit steht der Begriff „Multiferroika“ inzwischen fast ausschließlich für magnetisch geordnete Ferroelektrika.

Klassifizierung gesucht

Obwohl der Ferromagnetismus schon lange bekannt ist, fehlt ein solides und allgemein anerkanntes Konzept, um ferroische Ordnungsformen zu klassifizieren: So herrscht nicht einmal Einigkeit, was genau als Antiferromagnet zählt (Abb. 1); die Definition eines antiferroelektrischen Zustands ist noch umstrittener. Der erste Ansatz eines übergreifenden Konzepts ferroischer Ordnungsformen stammt aus dem Jahr 1970 [4]. Dieser beruht auf Symmetrien; seit 2000 gibt es ein

Abb. 1 Ein Austauschwechselwirkungsintegral $+J$ bzw. $-J$ zwischen benachbarten magnetischen Momenten kann Ferro- und Antiferromagnetismus erklären. Konkurrieren solche Integrale, bilden sich Spinspiralen, die sich als Ordnungsform zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus ansiedeln lassen. Laut korrekter makroskopischer Definition ferroischer Ordnungen sind Spinspiralen wegen der kompensierten Magnetisierung Antiferromagnete.

umfassenderes physikalisches Modell [5]. Gerade in Bezug auf die gegenwärtige Ferroik-Forschung bleiben jedoch Fragen offen, die wir im Labor für multifunktionale ferroische Materialien der ETH Zürich zu klären versuchen [6].

Ein Zustand gilt derzeit als ferroisch, wenn er das Ergebnis einer spontanen Ordnung ist, die sich in einer makroskopischen Eigenschaft manifestiert, genauer gesagt in Form eines Feldes, dessen Orientierung im Raum durch einen Ordnungsparameter darstellbar ist. Darüber hinaus reduziert die Ordnung die Punktgruppensymmetrie des Materials und führt auf zwei oder mehr energie-äquivalente Zustände – die Domänen, in denen der Ordnungsparameter in unterschiedliche Richtungen zeigt. Außerdem gibt es ein äußeres Feld, das den Ordnungsparameter neu orientieren kann und damit zwischen den verschiedenen Domänen hin- und herschaltet. In der Nähe der Ordnungstemperatur reagiert ein ferroisches Material stärker auf äußere Störungen als weit davon entfernt.

An dieser Definition für Ferroika ist sehr wichtig, dass sie ausschließlich auf makroskopischer Ebene erfolgt. Zwar gilt es, die atomaren Quellen ferroischer Ordnung zu verstehen, aber die Definition beeinflussen sie nicht. Insofern lassen sich Ferro- oder Antiferromagnetismus nicht über das Vorzeichen der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung definieren, was einem atomaren Ansatz entspräche. Tatsächlich gibt es Beispiele ferromagnetischer Ordnung, die auf die klassische magnetische Dipolwechselwirkung zurückgehen [7].

Universelle Experimentiertechnik entwickeln

Für experimentelle Untersuchungen wäre eine Technik wünschenswert, die das Konzept auf makroskopischer Ebene unabhängig von der spezifischen Ordnungsform und deren mikroskopischer Quelle widerspiegelt. Die gleiche Untersuchungsmethode auf verschiedene ferroische Zustände anzuwenden, hätte zum einen den Vorteil, dass sie schwer messbare oder neu diskutierte und daher wenig bekannte ferroische Ordnungsformen experimentell genauso zugänglich macht wie bereits etablierte. Zum anderen wäre eine solch universelle Technik ideal geeignet, um koexistierende Ordnungszustände in Multiferroika simultan zu untersuchen und damit ihre Kopplung sichtbar zu machen.

Die Punktsymmetrieänderung, die jeder ferroische Zustand per definitionem mit sich bringt, bietet einen guten Ansatzpunkt für eine derartige experimentelle Technik. Eine symmetriesensitive Methode kann an diese Änderung unabhängig von der expliziten Ordnungsform an-

Abb. 2 In multiferroischem YMnO_3 treten unabhängige SHG-Beiträge auf, die an die ferroelektrische (a) bzw. antiferromagnetische Ordnung (b) anknüpfen und bei der jeweiligen Ordnungstemperatur T_C bzw. T_N untergrundfrei einsetzen.

koppeln. Da verschiedene ferroische Ordnungsformen die Symmetrie unterschiedlich brechen, lassen sich auch die einzelnen Zustände in multiferroischen Materialien eindeutig über ihre jeweiligen symmetrieinduzierten Beiträge unterscheiden.

In den vergangenen drei Jahrzehnten hat sich die nichtlineare Laserspektroskopie als eine solche Untersuchungstechnik erwiesen. Die nichtlineare Optik behandelt frequenzverschiebende Prozesse, die ablaufen, wenn die Photonen mehrerer Lichtfelder in einem Material miteinander wechselwirken [8], etwa die Erzeugung höherer Harmonischer (Frequenzvervielfachung). Dabei treibt das elektrische Feld einer Lichtwelle der Frequenz ω eine Polarisierung des Materials an:

$$P_i = P_i^{(1)}(\omega) + P_i^{(2)}(2\omega) + P_i^{(3)}(3\omega) + \dots \quad \text{mit} \quad (1)$$

$$P_i^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega), \quad (2)$$

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad \text{und} \quad (3)$$

$$P_i^{(3)}(3\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ijka}^{(3)} E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega). \quad (4)$$

Dabei sind ε_0 die elektrische Feldkonstante und $\hat{\chi}^{(1,2,3)}$ die Ordnungen der elektrischen Suszeptibilität.

Der Prozess aus Gl. (2) beschreibt die lineare, frequenzerhaltende Antwort des Mediums. Bei dem Beitrag in Gl. (3) handelt es sich um die einfachste nichtlineare Antwort: Zwei Photonen des Lichtfeldes der Frequenz ω werden simultan absorbiert und treiben eine Polarisierung der Frequenz 2ω . Diese Frequenzverdopplung bzw. „Second Harmonic Generation (SHG)“ geht mit einer Materialpolarisierung einher, die einen propagierenden Licht-Materie-Zustand darstellt, der außerhalb des nichtlinearen Mediums als reine Lichtwelle weiterläuft.

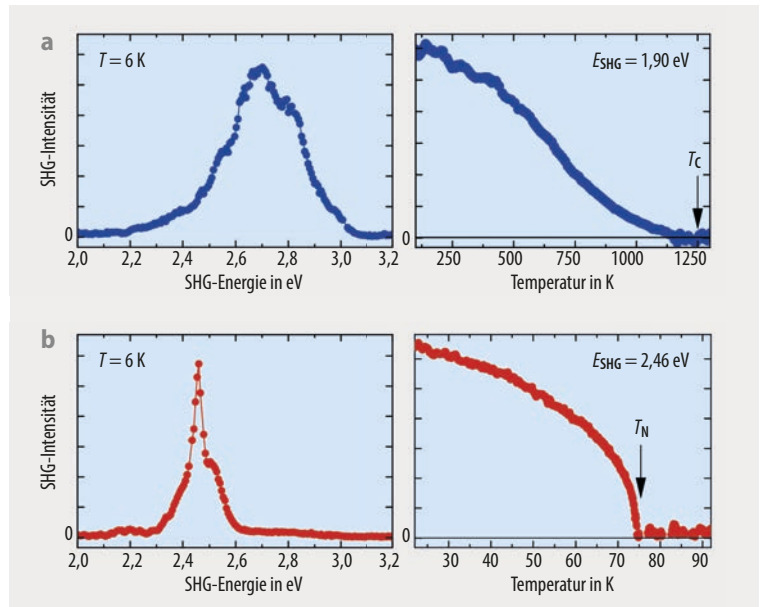
Die SHG eignet sich, um ferroische Ordnung abzubilden. Das zeigt sich unmittelbar, wenn auf Gl. (3) die Inversionssymmetrie \hat{I} wirkt unter der Annahme, dass das optisch angeregte Medium inversionssymmetrisch ist. Gl. (3) geht dann über in

$$-P_i(2\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} [-E_j(\omega)] [-E_k(\omega)], \quad (5)$$

wobei sich die nichtlineare Suszeptibilität $\hat{\chi}^{(2)}$ wegen der Inversionssymmetrie nicht ändert. Aus Gl. (3) und (5) folgt unmittelbar

$$-P_i(2\omega) = P_i(2\omega) = 0,$$

das heißt, in zentrosymmetrischen Materialien ist SHG nach Gl. (3) nicht erlaubt. Ferroelektrische Ordnung bricht jedoch die Inversionssymmetrie, sodass $\hat{I}\hat{\chi} = \hat{\chi}$ nicht mehr gilt und SHG nach Gl. (3) möglich wird. Die Ausbildung



der symmetriebrechenden ferroelektrischen Polarisierung ist unmittelbar verbunden mit einem SHG-Beitrag, der an diese Polarisierung anknüpft. Zum Beispiel tritt mit der ferroelektrischen Ordnung bei 1250 K in YMnO_3 auch das entsprechende SHG-Signal auf (**Abb. 2a**).

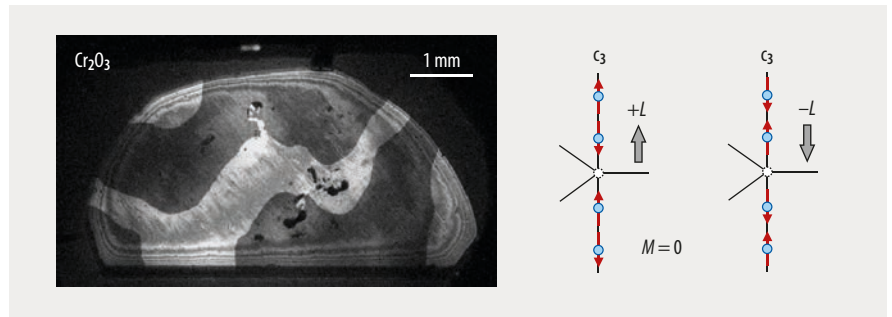
Da alle ferroischen Ordnungen Symmetrien brechen, finden sich stets Komponenten in $\chi_{ijk}^{(2)}$ oder $\chi_{ijk}^{(n>2)}$, die an die jeweilige Ordnung anknüpfen. So richtet sich in YMnO_3 bei 74 K zusätzlich der Mn^{3+} -Spin antiferromagnetisch aus, was zu einem entsprechenden SHG-Beitrag führt (**Abb. 2b**). Die zugehörige Lichtwelle besitzt jedoch eine andere Polarisation und eine andere spektrale Abhängigkeit als das ferroelektrische Signal. Die nichtlineare Optik bildet die beiden sehr verschiedenen ferroischen Ordnungen dieses Systems klar voneinander getrennt ab [6].

Wenn ferroische Ordnungsformen die Inversionssymmetrie nicht brechen, lassen sie sich mit anderen nichtlinearen optischen Prozessen als in Gl. (3) detektieren. Zwar sind die Signalintensitäten nichtlinearer Prozesse um Größenordnungen kleiner als bei linearen Techniken. Die nichtlineare Emission erfolgt jedoch in der Regel untergrundfrei (**Abb. 2**), was die Messung vereinfacht und das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert.

Noch mehr Freiheitsgrade

Optische Techniken zeichnen sich im Allgemeinen neben der Ordnungsselektivität durch zwei weitere wertvolle Freiheitsgrade aus: die räumliche und zeitliche Auflösung. So lässt sich das von der Probe emittierte nichtlineare Lichtfeld mit einer Kamera abbilden, um Fotos der zugehörigen Domänenstruktur zu erhalten (**Abb. 3**). Das mit SHG-Licht aufgenommene Bild zeigt scharf voneinander abgegrenzte Bereiche in zwei Helligkeitsstufen, die den beiden Domänenzuständen des Materials entsprechen. Obwohl beide Zustände nicht magnetisiert sind, lassen sie sich eindeutig voneinander unterscheiden: Durch die Umkehr aller Spins gehen die beiden Domänenzustände zu $\pm L$ aus-

Abb. 3 Cr_2O_3 ist ein Antiferromagnet, dessen beide Domänenzustände sich eindeutig voneinander unterscheiden, trotz der kompensierten Magnetisierung der entlang der c_3 -Achse ausgerichteten Cr^{3+} -Spins (rot). Eine fotografische Aufnahme von wenigen Minuten mit SHG-Licht macht die Domänenstruktur sichtbar: Keine andere experimentelle Technik ist dazu in der Lage.



einander hervor; das SHG-Wellenfeld koppelt direkt und vorzeichensensitiv an $\pm L$ und bildet die entsprechenden antiferromagnetischen Domänen mit unterschiedlicher Helligkeit ab [9]. Nur die nichtlineare Optik gestattet es, innerhalb von Minuten ein Bild von antiferromagnetischen Spinumkehrdomänen mit einer Auflösung von bis zu einem Mikrometer zu erstellen, und macht das Verhalten der Domänen erstmals praktikabel untersuchbar [6].

Korrelierte Domänen erkennen

Jegliche magnetoelktrische Anwendungen der Multiferroika basieren darauf, die Korrelation magnetischer und elektrischer Domänen zu kennen. So koexistieren in MnWO_4 eine spiralartige antiferromagnetische und eine ferroelektrische Ordnung. Im SHG-Bild der ferroelektrischen Struktur treten erneut zwei Helligkeitsstufen auf, die den Domänen der Polarisierung $\pm P$ entsprechen (Abb. 4a). Diesen stehen mehr als fünf Domänenzustände unterschiedlicher Helligkeit im SHG-Bild der antiferromagnetischen Domänen gegenüber: Es treten L -Domänen auf, die deckungsgleich mit den P -Domänen sind, sowie zusätzliche antiferromagnetische Domänen, die nicht mit den ferroelektrischen korrelieren (Abb. 4b). Die Spinspirale induziert die elektrische Polarisierung direkt über eine Austauschkopplung, wobei die Händigkeit der Spirale das Vorzeichen von P festlegt. Daher sollten ferroelektrische und antiferromagnetische Domänen übereinstimmen. Die

zusätzlichen antiferromagnetischen Domänen haben aber kein ferroelektrisches Äquivalent: Sie unterscheiden sich lediglich in der Phase, nicht aber der Händigkeit der Spinspirale. Derartige Translationsdomänen sind ausschließlich mittels nichtlinearer optischer Methoden zugänglich, da sich hier die Phase des Ordnungsparameters direkt auf die Phase des nichtlinearen Wellenfeldes überträgt und mittels Interferenzmethoden messbar ist [10].

Die Zeitauflösung ist eine weitere Stärke optischer Techniken. Kurzpuls laser machen Prozesse auf Zeitskalen bis zu Femtosekunden mittels stroboskopischer Techniken sichtbar. Ein Beispiel ist ferromagnetisches EuO , bei dem ein Teil des Europiums durch Gadolinium ersetzt wurde (Abb. 5). Das Material wird zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einem intensiven 120-fs-Laserpuls angeregt; zur Zeit $t > 0$ schaut man sich mittels SHG die Stabilität des ferromagnetischen Zustands nach der Anregung an [11]. Bei einem Gd-Anteil von 0,64 % führt die Anregung dazu, dass sich die SHG-Intensität um bis zu 15 Prozent innerhalb der ersten drei Piko-sekunden erhöht. Danach fällt das SHG-Signal langsam ab und unterschreitet nach 1,5 ns den Ruhewert. Im Gegensatz dazu fällt das SHG-Signal bei einem Gd-Anteil von 9,63 % nach der Anregung unmittelbar unter den Ruhewert. Je nach Konzentration kann die optische Anregung den ferromagnetischen Zustand also stärken oder schwächen.

Molekularfeldtheoretische Betrachtungen führen diese Eigenschaft auf drei Effekte zurück. Erstens transferiert der Anregungspuls Ladungsträger in das Leitungsband, wo sie zum Austausch zwischen den Eu^{2+} -Ionen beitragen und so den magnetisch geordneten Zustand stärken und so den magnetisch geordneten Zustand stärken. Zweitens verschiebt die optisch generierte Verteilung dieser Ladungsträger im Leitungsband den Austausch in Richtung stärkerer (0,64 % Gd) oder schwächerer (9,63 % Gd) ferromagnetischer Kopplung. Drittens erhöht die durch den Laserpuls eingetragene Energie die Temperatur und sorgt so für eine thermische Demagnetisierung. Die magnetisdynamischen Prozesse per nichtlinearer Optik genau

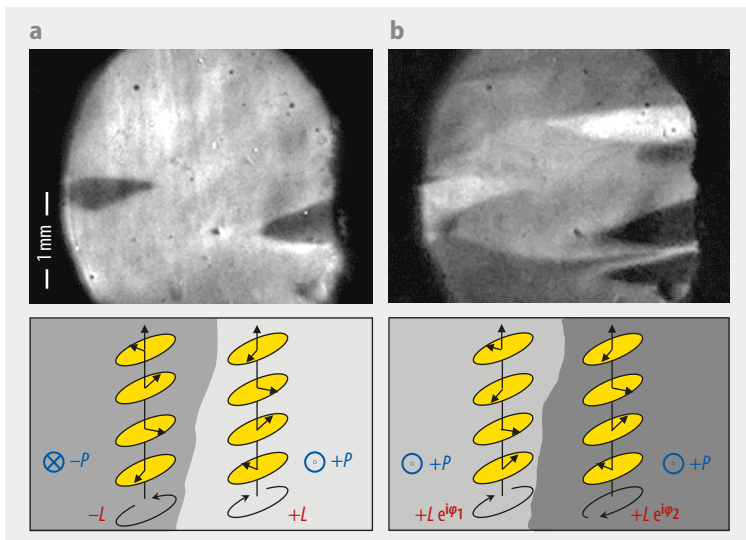


Abb. 4 Mit SHG-Licht lassen sich die koexistierenden ferroelektrischen (a) und antiferromagnetischen (b) Domänenstrukturen in einer multiferroischen MnWO_4 -Probe abbilden. Während der Windungssinn der Mn^{3+} -Spinspirale der Richtung der spontanen Polarisierung entspricht, unterscheiden sich antiferromagnetische Domänen zusätzlich durch die Phase dieser Spirale.

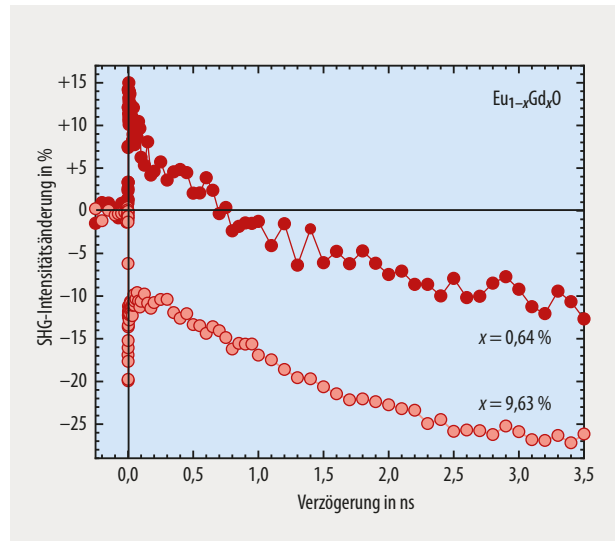
Abb. 5 Das SHG-Signal von Gd-substituiertem EuO ändert sich, wenn ein intensiver Lichtpuls Ladungsträger vom Valenz- ins Leitungsband überführt. Je nach Gd-Konzentration stärkt (0,64 %) oder schwächt (9,63 %) dies die ferromagnetische Ordnung, bevor die thermische Demagnetisierung dominiert.

zu verstehen, kann dazu beitragen, effizientere Speichertechnologien zu entwickeln.

Neue Ordnungsformen entdecken

Abbildung 2 zeigte bereits, dass der symmetriebasierte Zugang der nichtlinearen Optik in der Lage ist, sehr unterschiedliche ferroische Zustände abzubilden. Dieser Zugang lässt sich auch auf neuartige Ordnungsformen ausweiten. Selbst wenn nicht klar ist, welche atomaren oder elektronischen Wechselwirkungen diese Zustände treiben, erlaubt es die nichtlineare Optik, an die ordnungsinduzierte Symmetrieänderung anzukoppeln und zum Beispiel zu untersuchen, ob und wie weit die Ordnungsform die zuvor erwähnten Kriterien eines ferroischen Zustands erfüllt.

Ein Beispiel dafür ist die Ferrotoroidizität (**Abb. 6a**). Der Vektor t repräsentiert die Chiralität magnetischer Wirbel aus einer Anordnung von Spins. Wenn sich die Wirbel innerhalb der Domänen spontan einheitlich ausrichten, könnte eine ferroische Ordnung entstehen. Ein erster Nachweis, dass eine derartige Ordnung spontan auftritt und sich mobile Domänen bilden, gelang mittels SHG an LiCoPO_4 [12]. Um von einem ferroischen Zustand zu sprechen, muss es außerdem ein konjugiertes Polungsfeld geben, das die Domänen ausrichten kann. Ein solches Feld für Ferrotoroidika verhält sich genau wie diese asymmetrisch unter Raum- und Zeitumkehr. Das lässt sich zum Beispiel durch senkrecht zueinander angelegte magnetische und elektrische Felder realisieren. Die entsprechenden Polungsexperimente zeigen (**Abb. 6b**), dass die über die Probe integrierte SHG-Intensität hysteretisch zwischen zwei Werten verläuft; diese entsprechen entgegengesetzten ferrotoroidischen Domänenzuständen. Wie für diese ferroische Ord-



nung erwartet, bestimmen weder das magnetische noch das elektrische Feld alleine die Form der Hysterese, sondern stets das Produkt beider Feldstärken [13].

Die bisherigen Beispiele nutzten die nichtlineare Optik, um das Konzept ferroischer Ordnung als solches zu untersuchen. Nichtlineare optische Techniken, insbesondere die SHG, besitzen jedoch auch ein konkretes Anwendungspotenzial. So beruht die Mikroelektronik in weiten Teilen auf der Verwendung dünner Materialschichten. Um die Qualität dieser Schichten während des Wachstums zu verfolgen, kommen geeignete „In-situ“-Methoden zum Einsatz. Techniken wie die Elektronendiffraktion bilden ab, wie regelmäßig die atomare Anordnung während des Wachstums entsteht. Sie sind aber nicht sensitiv auf deren Funktionalität, etwa ein bestimmtes ferroisches Verhalten, wegen der die Materialschicht überhaupt erzeugt wird. Hier schaffen optische Methoden Abhilfe, die sich aus der Distanz und damit auch berührungsfrei einsetzen lassen [14].

Ein Beispiel ist das Wachstum einer auf ein DyScO_3 -Substrat aufgetragenen PbTiO_3 -Schicht [15], wobei die Ferroelektrizität eine bestimmte SHG-Intensität induziert (**Abb. 7**). Ab der fünften Atomlage ist ein SHG-Signal nachweisbar: Ab dieser Dicke von 1 nm bildet sich also der ferroelektrische Zustand aus. Bis zu etwa 8 nm steigt das Signal

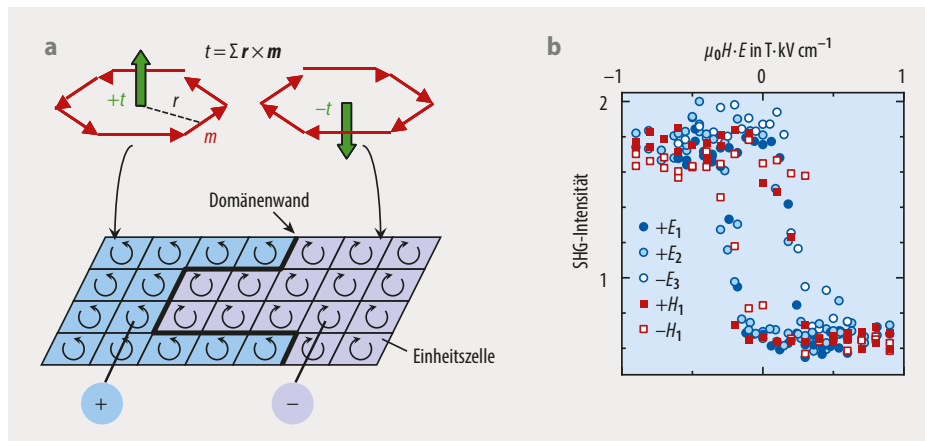
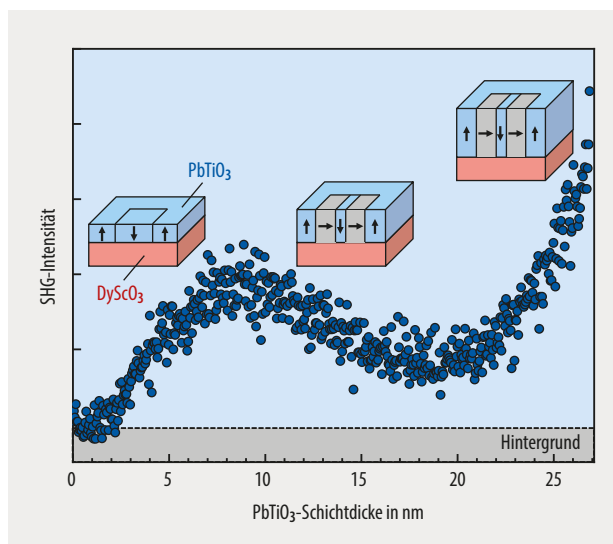


Abb. 6 Ferrotoroidizität als spontane Ausrichtung magnetischer Wirbel wird als neue Form ferroischer Ordnung diskutiert (a). Hysteretisches Polen zwischen entgegengesetzten Domänenzuständen („+“ und „-“) erfolgt in einem toroidischen Feld. Dieses verhält sich antisymmetrisch unter räumlicher und zeitlicher Inversion und kann durch gekreuzte magnetische (H) und elektrische (E) Felder emuliert werden (b). Die Hysterese ist daher durch das Produkt $E \cdot H$ festgelegt.



weiter an; danach fällt es wieder ab, bis 18 nm erreicht sind, um nun erneut anzusteigen. Dieses Verhalten lässt sich so verstehen: Zwischen 1 und 8 nm Dicke ist die spontane Polarisierung der PbTiO_3 -Schicht einheitlich senkrecht zur Wachstumsebene orientiert. Wächst das Material weiter, steigt auch das an diese Polarisierung ankoppelnde SHG-Signal an. Zwischen 8 und 18 nm kippt die Polarisierung in einem Teil der Schicht um 90° in der Schichtebene. Diese SHG-Komponente ist mit der Messanordnung nicht mehr detektierbar, sodass das SHG-Signal absinkt. Bei etwa 18 nm ist diese Reorientierung abgeschlossen, sodass das SHG-Signal mit weiterem Materialauftrag wieder ansteigt.

Bislang war es fast unmöglich, eine Wachstumsdynamik in dieser Form sichtbar zu machen: Die Proben konnten erst nach beendeter Synthese auf ihre ferroelektrischen Eigenschaften hin untersucht werden. Das erschwerte Rückschlüsse auf die Prozesse während des Wachstums erheblich – und damit auch deren Steuerung. Die SHG-Messung des Schichtwachstums von PbTiO_3 und weiteren ferroelektrischen oder anderweitig ferroisch geordneten Systemen eröffnet die Möglichkeit, den sich bildenden Ordnungszustand unmittelbar zu verfolgen und auf die gewünschten funktionalen Eigenschaften hin zu optimieren [6].

Zusammenfassung

Während sich ein übergreifendes Konzept zur Klassifizierung ferroischer Ordnungsformen in Entwicklung befindet, leistet die nichtlineare Optik fundamentale Beiträge zu dessen Ausformulierung. Prozesse wie SHG koppeln an die Symmetrie ferroischer Zustände an und können daher auch experimentell schwer fassbare Ordnungsformen experimentell darstellen. Die Freiheitsgrade der räumlichen und zeitlichen Auflösung erweisen sich als sehr wertvoll, weil sie es erlauben, Domänenstrukturen und sehr schnelle dynamische Prozesse zu untersuchen. In Bezug auf Anwendungen bietet die nichtlineare Optik einen einmaligen Zugang zur Koexistenz magnetischer und elektrischer Ordnung in multiferroischen Materialien. Ferroische Eigen-

Abb. 7 Das SHG-Signal zeigt während des Wachstums einer PbTiO_3 -Schicht auf ein DyScO_3 -Substrat, wie die ferroelektrische Domänenstruktur sich mit der Schichtdicke entwickelt. Die spontane Polarisierung ist zunächst senkrecht zum Substrat orientiert, kippt aber ab einer Dicke von 8 nm in die Wachstumsebene. Diese Reorientierung ist bei 18 nm abgeschlossen.

schaften lassen sich zudem per nichtlinearer Optik noch während des Probenwachstums untersuchen und damit auch steuern.

Der Erfolg in der Charakterisierung ferroischer Systeme führt derweil dazu, dass nichtlineare optische Methoden dazu beitragen, andere geordnete Materialzustände zu untersuchen – zum Beispiel Quasikristalle, Supraleiter und topologische Isolatoren. Techniken wie SHG eignen sich zudem ideal, um an die spezielle Ordnung der Altermagnete [16] anzukoppeln und diese abzubilden.

Literatur

- [1] J. Valasek, Phys. Rev. **15**, 537 (1920)
- [2] K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 387 (1969)
- [3] L. Néel, Ann. Phys. **12**, 137 (1948)
- [4] K. Aizu, Phys. Rev. B **2**, 754 (1970)
- [5] V. K. Wadhawan, Introduction to Ferroic Materials, Gordon and Breach, London (2000)
- [6] M. Fiebig, Nonlinear Optics on Ferroic Materials, Wiley-VCH, Weinheim (2023)
- [7] B. Alkadour et al., Phys. Rev. B **95**, 214407 (2017)
- [8] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, Hoboken (2003)
- [9] M. Fiebig et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 2127 (1994)
- [10] D. Meier et al., Phys. Rev. B **82**, 155112 (2010)
- [11] M. Matsubara et al., Nat. Commun. **6**, 6724 (2015)
- [12] B. B. van Aken et al., Nature **449**, 702 (2007)
- [13] A. S. Zimmermann, D. Meier und M. Fiebig, Nat. Commun. **5**, 4796 (2014)
- [14] G. de Luca et al., Nat. Commun. **8**, 1419 (2017)
- [15] M. F. Sarott, M. Fiebig und M. Trassin, Appl. Phys. Lett. **117**, 132901 (2020)
- [16] L. Šmejkal, J. Sinova und T. Jungwirth, Phys. Rev. X **12**, 040501 (2022)

Der Autor



DPG / Jürgen Loesel 2023

Manfred Fiebig studierte Physik an der TU Dortmund und promovierte dort 1996. Danach führte sein Weg über Tokio, Dortmund, Berlin und Bonn an die ETH Zürich, wo er seit 2011 das Laboratorium für multifunktionale ferroische Materialien leitet. Für seine Forschung hat er zahlreiche Preise und Auszeichnungen erhalten, darunter etwa den Walter-Schottky-Preis (2006), einen ERC Advanced Grant (2016) und den APS Frank Isakson Prize for Optical Effects in Solids (2022).

Prof. Dr. Manfred Fiebig, ETH Zürich, Departement Materialwissenschaft, Vladimir-Prelog-Weg 4, 8093 Zürich, Schweiz