

Experiment des Monats, November 2008:

Magnetoelektrische Harmonie – das Multiglas (Sr,Mn)TiO₃

Seit Nicola Hill im Jahre 2000 die Frage gestellt hat: “*Warum gibt es so wenige magnetische Ferroelektrika?*“ [1], sind Multiferroika (Abb. 1) weltweit ein heiß begehrter Forschungsgegenstand. Solche Materialien, die gleichzeitig magnetisch und elektrisch ordnen, ziehen zunehmend mehr Forschergruppen in ihren Bann [2]. Wenn sie dann sogar noch „*magnetoelektrisch*“ reagieren, spricht man gelegentlich in Ehrfurcht vom „*heiligen Gral der Materialphysik*“ [3]. In diesem Fall erzeugt nämlich ein elektrisches Feld in ihnen eine Magnetisierung ($\mu_0\mathbf{M}=\alpha\mathbf{E}$), und ein magnetisches Feld eine elektrische Polarisation ($\mathbf{P}=\alpha\mathbf{H}$). In der Tat ist Magnetoelektrizität das eigentliche Faszinosum. Sie wurde bereits von Pierre Curie geahnt [4], von Landau, Lifshitz [5] und Dzyaloshinskii [6] theoretisch analysiert und von Astrov [7] an Chromoxid, Cr₂O₃, erstmals nachgewiesen. Heute ist sie als Materialeigenschaft höchst begehrt [8].

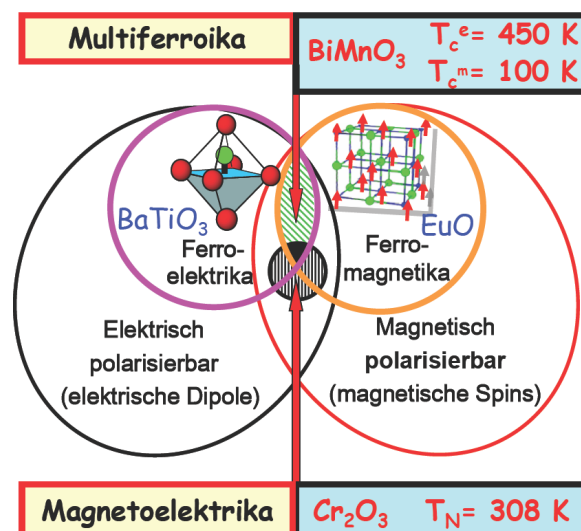


Abb. 1

Man stelle sich ein magnetisches Speichermedium vor, in das durch Anlegen einer elektrischen Spannung ganz ohne energieverzehrende und wärmeerzeugende Leitungsströme Information eingeschrieben werden kann. Das wäre eine Revolution für künftige nichtflüchtige, dreidimensional dicht gepackte Arbeitsspeicher (Random Access Memory, RAM) höchster Dichte. Diese Zukunft steht jedoch kurz bevor, denn es gibt bereits Vorschläge für magnetoelektrische Speicherzellen, „MERAM“ [9,10].

Der eingangs beschriebene lineare magnetoelektrische Effekt erfordert sehr spezielle Symmetrieeigenschaften des Materials („*Zeit- und Raum-Inversionssymmetrie im Einzelnen gebrochen, aber als Produkt erhalten*“ [5]). Das macht das antiferromagnetische, aber nicht-

multiferroische Cr_2O_3 nahezu einzigartig. Erst in den letzten 8 Jahren sind im Rahmen fieberhafter Forschungstätigkeit eine Reihe magnetoelektrischer Multiferroika wie TbMnO_3 („spirale Antiferromagnete mit elektronischer Polarisation“) gefunden worden. Deren praktischer Nachteil sind allerdings sehr niedrige Ordnungstemperaturen [11].

Der Durchbruch zu einer neuen Klasse von Magnetoelektrika ist nun der AG Kleemann (Angewandte Physik) in Zusammenarbeit mit Materialforschern um Prof. Paula Vilarinho aus Aveiro, Portugal, mit der Entdeckung des magnetoelektrischen „Multiglasses“ $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ gelungen [12]. Es erweitert die Welt der *Multiferroika* mit ihren periodisch geordneten ferroischen Systemen (Ferromagnetika und Ferroelektrika [Abb. 1]) um die Familien der magnetischen und elektrischen Gläser. Diese besitzen im Unterschied zu unterkühlten Flüssigkeiten („Fensterglas“) aufgrund konkurrierender Wechselwirkungen und topologischer Unordnung einen wohldefinierten Grundzustand mit einem „Glas-Ordnungsparameter“. Im Magnetismus sind Spingläser wie z.B. die ungeordnete verdünnte Legierung $\text{Cu}:\text{Mn}$ wohlbekannt [13]. Weniger geläufig sind elektrische Dipolgläser, wie z.B. der verdünnte Mischkristall $\text{SrTiO}_3:\text{Ca}$ [14]. Das untersuchte Mischsystem $\text{Sr}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ besitzt erstmals die Eigenschaften beider Glasfamilien und verdient daher in Analogie zu den Multiferroika den Namen „Multiglas“.

Die dotierten Mn^{2+} -Ionen besetzen in einer Perovskitstruktur Sr^{2+} -Plätze und sind klein genug, um ihre Positionen entlang der 6 kubischen Achsrichtungen $\langle 100 \rangle$ zu verlagern. Sie gehen teilkovalente Bindungen mit benachbarten Sauerstoffionen O^{2-} ein und bilden dort lokale elektrische Dipolmomente (Abb. 2a). Die Platzwechselhäufigkeit nimmt bei abnehmender Temperatur allmählich ab, bis der Dipolglas-Zustand bei der so genannten (elektrischen) Glastemperatur $T_g = 38 \text{ K}$ erreicht ist. Die Dipolmomente umgeben sich im hochpolarisierbaren SrTiO_3 mit „Polarisationswolken“ und nehmen feste Richtungen (Pseudospinvektoren) ohne erkennbare Regelmäßigkeit im Raum ein (Abb. 2b).

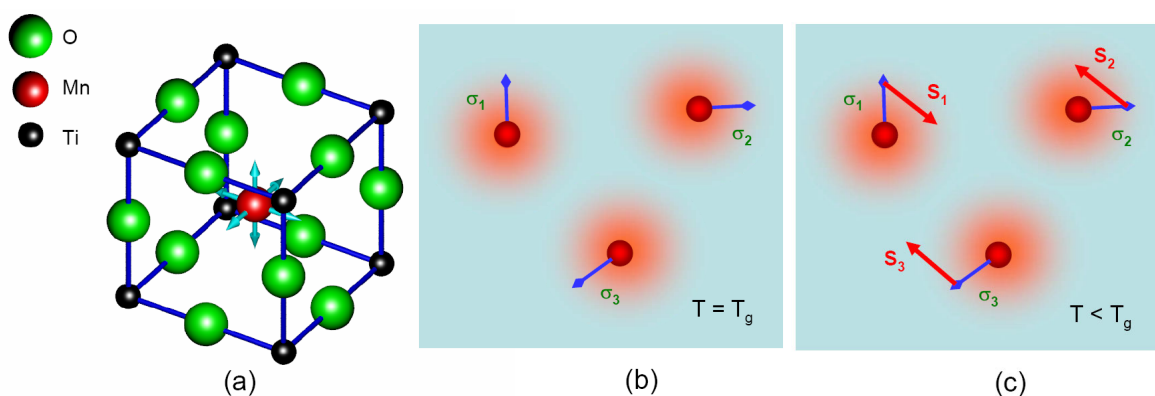


Abb. 2

Der Glasübergang ist im Frequenzspektrum der Verluste der dielektrischen Permittivität, $\varepsilon''(f)$, zu erkennen (Abb. 3). Beim Abkühlen verbreitert es sich zu Gunsten niederfrequenter Beiträge im Submillihertzbereich. Man extrapoliert für Temperaturen unterhalb von T_g die Ausbildung eines perkolierenden Glasclusters mit divergierender Relaxationszeit, $\tau = 1/(2\pi f) \rightarrow \infty$.

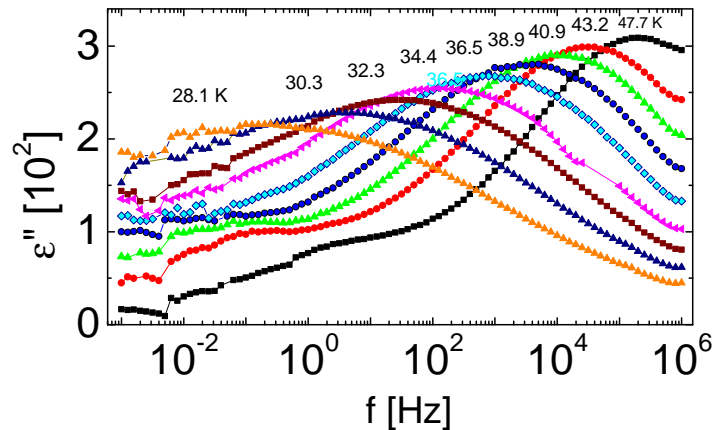


Abb. 3

Der Hintergrund des strukturellen Glases („frozen glass backbone“) ermöglicht den Spins der Mangan-Ionen ($S = 5/2$), ihre eigene Dynamik einzufrieren. Die Positionen der Spinvektoren S_j entsprechen denen der Pseudospins \bullet d.h. sie unterliegen ebenfalls einer räumlichen Unordnung (Abb. 2c). Auf Grund ihrer frustrierten, durch „Superaustausch“ vermittelten antiferromagnetischen Wechselwirkung ist das Einfrieren ihrer Richtungen in einen Glaszustand angesagt. Magnetische Messungen [12] ergeben eine (magnetische) Glasktemperatur von ca. 34 K.

Der endgültige Nachweis der beiden Glaszustände bedient sich eines Kriteriums, das auf ihrer Fähigkeit zu „Gedächtnis und Verjüngung“ („memory and rejuvenation“) beruht. Kühlt man nämlich das System auf eine konstante Temperatur $T_w < T_g$ ab und hält es dort für eine gewisse Zeit, dann hat es Gelegenheit, sich dem bei dieser Temperatur gültigen Grundzustand zu nähern (Nicht-Ergodizität). Seine Elemente (Spins bzw. Pseudospins) relaxieren allmählich in die energetisch günstigste Konfiguration („optimale Unordnung“). Auf diesem Wege besetzen sie im Konfigurationsraum zunehmend tiefe Täler des zerklüfteten Potentialgebirges. Dieser Zustand zeigt sich beim Test des „Memory“-Effektes durch eine Abnahme der Suszeptibilitäten im Vergleich zum nicht-relaxierten System. Abb. 4a zeigt scharfe Einbrüche („holes“) in den Temperaturabhängigkeiten exakt bei der jeweiligen Wartetemperatur T_w - sowohl der dielektrischen Permittivität, $\Delta\varepsilon$, als auch der magnetischen Suszeptibilität, Δm . Das beobachtete „hole burning“ weist eindeutig darauf hin, dass sich das System lediglich dem bei T_w gültigen Grundzustand genähert hat, während bei benachbarten Temperaturen kein Relaxationseffekt zu spüren ist (chaotisches Verhalten des

Grundzustandes). Nie zuvor wurde ein System wie $\text{Sr}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ beobachtet, das zwei generische Glaszustände gleichzeitig beherbergt.

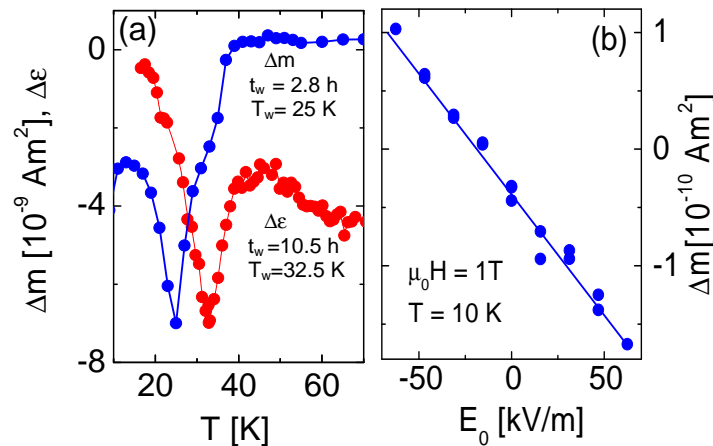


Abb. 4

Was hat dieses erstaunliche „Multiglas“ nun mit Magnetoelektrizität zu tun? Natürlich sind die Symmetrieüberlegungen von Landau und Lifshitz [5] weiterhin gültig. Bei fehlender polarer und magnetischer Fernordnung ist der lineare magnetoelektrische Effekt mit Sicherheit ausgeschlossen, magnetoelektrische Kopplung ist aber grundsätzlich in kubischer Ordnung zu erwarten [15]. Sie beruht auf einem biquadratischen Energiebeitrag, $H = -\sum_{ijkl} S_i S_j \sigma_k \sigma_l$, und wurde mit einem magnetoelektrischen SQUID-Suszeptometer [16] an $\text{Sr}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ erstmals nachgewiesen [12]. Abb. 4b zeigt das magnetische Moment Δm , das bei $T = 10$ K durch ein elektrisches Wechselfeld der Amplitude $\Delta E = 60$ kV/m erzeugt wurde. Zusätzlich mussten zwei weitere konstante Felder angelegt werden, ein magnetisches ($\mu_0 H_0 = 1$ T) und ein elektrisches ($|E_0| \leq 65$ kV/m). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die kubische Suszeptibilität zu $\delta = -9 \times 10^{-24}$ sm/VA. Dieser Wert ist verträglich mit „magnetokapazitiven“ Konstanten konventioneller magnetoelektrischer Kristalle. Mehr dazu in der Veröffentlichung [12].

1. N. Hill, *J. Chem. Phys.* B **104**, 6694 (2000).
2. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
3. J. Kreisel, W. Kleemann, R. Haumont, *Refl. Physique* **8**, 10 (2008).
4. P. Curie, *J. Physique* **3**, 393 (1894).
5. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Russian Edition: Nauka, Moscow 1958).
6. I.E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. – JETP* **10**, 628 (1959).
7. D.N. Astrov, *Sov. Phys. – JETP* **11**, 708 (1960).
8. M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R1 (2005).
9. P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann, Ch. Binek, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 117203 (2005).- Experiment des Monats Mai 2005.
10. X. Chen, A. Hochstrat, P. Borisov, W. Kleemann, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 202508 (2006).
11. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
12. V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 165704 (2008).
13. K. Binder, A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
14. J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
15. H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 1 (1994).
16. P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann, *Rev. Sci. Instr.* **78**, 106105 (2007).