

Magnetoelektrischer Effekt in YMnO_3 und HoMnO_3

Heiko Lueken*

Festkörperstrukturen · Lanthanoide · Magnetische Eigenschaften · Magnetoelektrischer Effekt · Multiferroismus

Der Begriff Multiferroismus ist ursprünglich für Kristalle geprägt worden, die sich durch mindestens zwei der Eigenschaften Ferroelektrizität, Ferromagnetismus und Ferroelastizität auszeichnen.^[1,2] Multiferroika zeigen wenigstens zwei der Ordnungstypen Polarisierung, Magnetisierung und Deformation.^[3] In einem multiferroischen Kristall mit elektrischer und magnetischer Ordnung kann eine gegenseitige Abhängigkeit zwischen den beiden Ordnungen bestehen: Ein äußeres elektrisches Feld induziert eine lineare Änderung der Magnetisierung und ein äußeres Magnetfeld eine lineare Änderung der Polarisierung. Eine solche Kopplung wird magnetoelektrischer (ME-)Effekt genannt. Sie wurde bereits 1894 vorhergesagt und erstmals 1960 nachgewiesen.^[4]

Der ME-Effekt hat zwei mikroskopische Ursprünge: 1) Die magnetische Ordnung wird durch (Super-)Austauschwechselwirkungen bewirkt, deren Stärke empfindlich von der Überlappung der magnetischen Orbitale, also von den Bindungslängen und -winkeln, abhängt. 2) Die Strukturparameter können sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ändern, da sich Metallkationen und Ligandenanionen dann in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Darüber hinaus verursacht ein elektrisches Feld lokale Verzerrungen, die eine Wirkung auf das Ligandenfeld haben können und dadurch den Orbitalbeitrag des magnetischen Dipolmoments des Metallions verändern.^[5]

Dieser ME-Effekt macht magnetoelektrische Multiferroika zu interessanten zukünftigen Materialien für Bauteile in der Informationstechnologie, in deren magnetischen Speicherelementen Daten durch äußere elektrische Felder geschrieben werden könnten. Außerdem sind Multiferroika von enormem Interesse für die Grundlagenforschung, da sich in ihnen magnetische Ordnung durch die ferroelektrische Ordnung (und umgekehrt) steuern lässt. Bei der Planung magnetoelektrischer Multiferroika muss jedoch ein grundsätzliches Hindernis überwunden werden: Ferroelektrizität und magnetische Ordnung neigen dazu, sich gegenseitig auszuschließen und treten – sofern beide vorhanden sind – nur schwach miteinander in Wechselwirkung.^[2c] Ein Beispiel veranschaulicht das Dilemma: Der Prototyp eines Ferro-

elektrikums ist BaTiO_3 , in dem das Ti^{4+} -Ion eine leere d-Unterschale hat. Unterhalb von etwa 400 K wandelt sich die kubische Perowskitstruktur in eine azentrische Struktur um, hervorgerufen durch die Übergangsmetallionen, die sich in einer koordinierten Bewegung gegenüber dem Symmetriezentrum im Oktaeder verschieben. Entsprechende magnetische Systeme müssen eine d^N -Konfiguration mit ungepaarten Elektronen aufweisen. Ersetzt man jedoch in einem ferroelektrischen System AMO_3 die M-Ionen mit d^0 -Konfiguration durch solche mit d^N -Konfiguration, ist die Phase gewöhnlich nicht mehr ferroelektrisch, es sei denn, das Kation A hat ein sterisch wirksames freies Elektronenpaar (Bi^{3+} , Pb^{2+}), oder die d^N -Verbindung wird durch eine komplexere Verzerrung des Gitters polarisiert („uneigentliche“ (improper) Ferroelektrizität).^[6]

Uneigentliche Ferroelektrizität wird bei den hexagonalen LnMnO_3 -Phasen^[7] YMnO_3 (ferroelektrisch unterhalb der Curie-Temperatur $T_{\text{FE}} = 920$ K) und HoMnO_3 ($T_{\text{FE}} = 875$ K) angetroffen, deren Ionen Mn^{3+} [$3d^4$] (high-spin, $S = 2$) und Ho^{3+} [$4f^{10}$] (Grundzustandsmultiplett 5I_8) magnetisch aktiv sind. Die Erforschung dieser Phasen hat sich seit der Jahrtausendwende enorm intensiviert, ausgelöst durch die Beobachtung, dass mithilfe der hexagonalen LnMnO_3 -Phasen die lange angestrebte Steuerung magnetischer bzw. elektrischer Eigenschaften durch elektrische bzw. magnetische Felder erreicht werden kann. Messungen der physikalischen Eigenschaften dieser Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen (Strukturuntersuchung mit Röntgenbeugung und Synchrotronstrahlung, hochauflösende Neutronenstreuung, nichtlinear-optische Messungen und magneto-optische Verfahren, Messung spezifischer Wärme, SQUID-Magnetometrie) unter Verwendung von Einkristallen hoher Qualität und Anwendung von Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen^[6b] ermöglichen ein tieferes Verständnis der Triebkräfte und mikroskopischen Mechanismen bei den Phasenwechseln. In diesem Highlight werden die herausragenden magnetoelektrischen Eigenschaften der Multiferroika YMnO_3 und HoMnO_3 zusammengefasst.

In der hexagonalen Struktur beider Phasen (azentrische Raumgruppe $P6_3cm$) liegen Schichten eckenverknüpfter verzerrter und gegeneinander verkippter trigonaler MnO_5 -Bipyramiden vor. Benachbarte Schichten sind miteinander über gewellte Schichten von Y^{3+} (Ho^{3+})-Ionen verknüpft (Abbildung 1).^[6a] Die Struktur leitet sich über einen zweistufigen Phasenwechsel vom Aristotyp (Basisstruktur) mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ab.^[8] Die Mn^{3+} -Ionen (Position 6c,

[*] Prof. Dr. H. Lueken
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-809-2288
E-Mail: heiko.lueken@ac.rwth-aachen.de

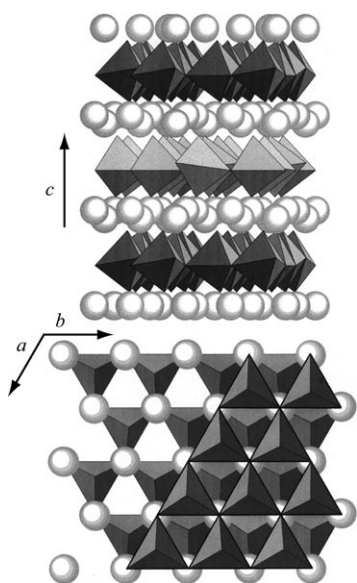


Abbildung 1. Kristallstruktur von YMnO_3 in der para- und ferroelektrischen Phase. Trigonale Bipyramiden repräsentieren die MnO_5 -Polyeder und Kugeln die Y-Ionen. Oben: Blick senkrecht zur c -Achse auf die ferroelektrische Phase zur Verdeutlichung des schichtartigen Aufbaus von YMnO_3 ; unten: Stapelung zweier aufeinander folgender MnO_5 -Schichten mit eingeschobener Y-Schicht bei Blick entlang der c -Achse der paraelektrischen Phase (Wiedergabe aus Lit. [6a]).

Symmetrie m (C_s)) bilden nahezu ideale Dreiecksnetze, die in Richtung der c -Achse mit der Abfolge AB gestapelt und durch dazwischen liegende Schichten aus O^{2-} - und Y^{3+} - (Ho^{3+})-Ionen relativ weit voneinander getrennt sind. Das auf die Mn^{3+} -Ionen wirkende Ligandenveld mit der Pseudosymmetrie $\bar{6}m2$ (D_{3h}) führt zur Aufspaltung des $3d^4$ -Systems in zwei tief liegende Dubletts E'' (d_{xz} , d_{yz}) und E' (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), besetzt durch vier Elektronen, und ein Singulett A_1' (d_{z^2}), sodass die Mn^{3+} -Ionen in dieser Koordinationssphäre nicht Jahn-Teller-aktiv sind. Allerdings ergibt sich wegen der verzerrten und gegeneinander verkippten MnO_5 -Einheiten sowie der Verschiebung der Y^{3+} (Ho^{3+})-Ionen eine Polarisierung kollinear zur c -Achse.

Die beiden Phasen YMnO_3 und HoMnO_3 unterscheiden sich in ihrem Verhalten bei tiefer Temperatur. YMnO_3 ordnet magnetisch innerhalb des Mangan-Teilgitters unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 75$ K in Koexistenz mit der ferroelektrischen Ordnung. Die magnetische Ordnung ist geprägt durch antiferromagnetische Mn-O-Mn-Superaustausch-Wechselwirkungen in der Schicht. Schwächere Mn-O-O-Mn-Wechselwirkungen zwischen den Schichten führen zu langreichweitiger magnetischer Ordnung. Aufgrund von Anisotropie-Effekten sind die magnetischen Dipole parallel zur ab -Ebene in einer so genannten 120° -Struktur angeordnet, wie sie typisch ist für ein magnetisch frustriertes System klassischer Spins aufgrund des Dreiecksnetzes.^[9] Die Orientierung der Mn-Spins bezüglich der Kristallachsen a und b erfolgt nach dem Muster α , dargestellt in Abbildung 2 (links), wobei $\varphi = 0^\circ$ ist.^[10] In dieser Projektion sind die auf einer Linie liegenden benachbarten Spins der Schicht A (\bullet , $z = 0$) und der Schicht B (\circ , $z = 1/2$) parallel und koplanar. Das alternative Modell β (Abbildung 2, rechts) wird nicht beobachtet. Auf

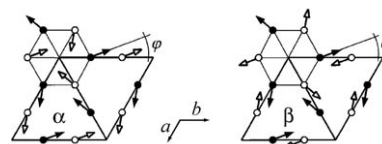


Abbildung 2. Planare magnetische Dreiecksstruktur im hexagonalen LnMnO_3 . Die Projektion der Mn-Spins bei $z = 0$ (ausgefüllte Pfeile) und $z = 1/2$ (leere Pfeile) auf die ab -Ebene der magnetischen Elementarzelle zeigt parallele (α -Modell) oder antiparallele Orientierung (β -Modell) benachbarter Spins auf einer Linie (Wiedergabe aus Lit. [10a]).

der Basis dieser Resultate (elektrisches Dipolmoment parallel zur c -Achse und magnetische Dipole senkrecht zur c -Achse) ist eine direkte Kopplung der beiden Ordnungen, d. h. der ME-Effekt, symmetrieverboten.^[1b]

Anomalien in der Dielektrizitätskonstanten von YMnO_3 nahe der Néel-Temperatur weisen allerdings darauf hin, dass es eine Kopplung zwischen der ferroelektrischen und der antiferromagnetischen Ordnung gibt.^[11] Um der Ursache des ME-Effekts in YMnO_3 auf die Spur zu kommen, wurde die Struktur der ferroelektrischen und antiferromagnetischen Domänen analysiert.^[10,12] Da die direkte Kopplung der Ordnungen symmetrieverboten ist, muss der maßgebliche Effekt mit den elektrischen und magnetischen Domänenwänden zusammenhängen. Mithilfe innovativer nichtlinear-optischer Messungen gelang der Nachweis, dass ferroelektrische und antiferromagnetische Domänenwände in YMnO_3 koinzidieren. Die Kopplung über Domänenwände kann in diesem Fall entstehen, weil die lokale Magnetisierung in einer antiferromagnetischen Domänenwand entweder eine reduzierte Symmetrie hat oder mit der elastischen Spannung innerhalb der koinzidierenden ferroelektrischen Wand in Wechselwirkung tritt.^[13] Folglich erzwingt die Verklammerung ferroelektrischer und antiferromagnetischer Domänenwände die Umkehrung der magnetischen Momente immer, wenn auch die elektrischen Dipole sich umkehren, womit sich dann der ME-Effekt zeigt. In dieser Weise wird eine Form von ME-Steuerung möglich, obwohl der ME-Effekt makroskopisch verboten ist.

Das Tieftemperaturverhalten von HoMnO_3 unterscheidet sich deutlich von dem der analogen Yttrium-Phase: Die Gegenwart von paramagnetischem Holmium anstelle des diamagnetischen Yttriums führt – zusätzlich zu den antiferromagnetischen Mn^{3+} - Mn^{3+} -Wechselwirkungen – zu Ho^{3+} - Mn^{3+} - und, besonders wichtig, zu Ho^{3+} - Ho^{3+} -Austauschwechselwirkungen.^[14] Hinsichtlich der magnetischen Ordnung der Mn^{3+} -Ionen ergibt sich eine frustrierte Spinstruktur unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 75$ K nach Modell α mit $\varphi = 90^\circ$ (Abbildung 2) und bei ≤ 37 K wegen einer kollektiven Drehung aller Spinvektoren eine Struktur mit $\varphi = 0^\circ$, ähnlich der bei YMnO_3 . Antiferromagnetische Ordnung im Ho^{3+} -Teilgitter tritt unterhalb von 4.6 K auf. Außergewöhnlich verhält sich die HoMnO_3 -Phase unterhalb von $T_N = 75$ K, wenn ein statisches elektrisches Feld entlang der c -Achse angelegt wird. Ist das Feld stark genug, um den ferroelektrischen Eindomänenzustand (d. h. die vollständige Parallelstellung aller elektrischen Dipole) zu erreichen, erfolgt eine antiferromagnetische Umorientierung der Mn^{3+} -Spins mit

Zwischenstellungen der Spinwinkel ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$); gleichzeitig ordnet das Ho^{3+} -Teilgitter ferromagnetisch mit einem relativ großen atomaren magnetischen Dipolmoment von $\mu_a \approx 3\mu_B$. Mit anderen Worten, das elektrische Feld löst einen sehr starken ME-Effekt aus und wandelt die HoMnO_3 -Phase vom Para-/Antiferromagneten (bei Abwesenheit des elektrischen Feldes) in einen Ferromagneten um.

Was treibt nun in den hexagonalen LnMnO_3 -Phasen die magnetoelektrische Kopplung auf der mikroskopischen Ebene an? Entscheidende Hinweise hierzu lieferten kürzlich hochauflösende Neutronenbeugungsmessungen von YMnO_3 zwischen 300 und 10 K.^[15] Während die Temperaturabhängigkeit der atomaren Lageparameter zwischen 300 K und T_N fast vernachlässigbar ist, gibt es eine überraschende Strukturanomalie gerade unterhalb der Néel-Temperatur: 1) Die Zellparameter a und das Volumen verkleinern sich abrupt, während sich die c -Achse verlängert. 2) Ohne dass sich die Raumgruppe ($P6_3cm$) ändert, zeigen alle Atome Verschiebungen ihrer Lageparameter, die um zwei Größenordnungen größer sind, als bisher bei magnetischen Materialien beobachtet wurde. Mangan besetzt z. B. einen nahezu idealen Platz in der paramagnetischen Phase, entsprechend einem fast regulären Dreiecksnetz. Sobald jedoch die Mn-Spins beginnen, unterhalb der Néel-Temperatur magnetisch zu ordnen, entfernen sie sich in einem Ausmaß von der idealen Position, die der Positionsänderung von Titan in BaTiO_3 entspricht. Starke Änderungen in den Mn-O-Bindungslängen sind zu verzeichnen, sodass sich auch weitere Kopplungen mit den elektrischen Dipolmomenten ergeben. Offensichtlich ist das folgende Szenario in YMnO_3 realisiert: Wegen der Strukturanomalie beim antiferromagnetischen Phasenwechsel ist eine riesige magnetoelastische Kopplung klar ersichtlich. Vermittelt durch diese Kopplung, erfolgt dann eine Änderung im elektrischen Dipolmoment.

Die Phasen YMnO_3 und HoMnO_3 definieren eine vielversprechende Klasse von Ferroelektromagneten, die durch magnetische Frustration und Ferroelektrizität charakterisiert ist. Die Verringerung der magnetischen Energie von Austauschwechselwirkungen induziert polare Gitterverzerrungen. Diese Situation wird auch bei Systemen mit nichtkollinear, spiralförmiger Magnetstruktur angetroffen. Ein Multiferroikum dieses Typs ist TbMnO_3 , das in der orthorhombisch-verzerrten Perowskitstruktur (Raumgruppe $Pbnm$) kristallisiert. Obwohl die Elementarzelle ein Symmetriezentrum hat, entwickelt sich ferroelektrische Ordnung, ausgelöst durch den Wechsel in eine spiralmagnetisch geordnete Phase.^[16]

Multiferroika dieser Kategorie haben großes Potenzial für durchstimmbare multifunktionale Geräte. Die Kopplung magnetischer und elektrischer Ordnungen, zusammen mit den magnetoelastischen Eigenschaften, bildet die Grundlage für weiterführende Entwicklungen, die versprechen, den langsamen magnetischen Schreibprozess durch eine schnelle Ummagnetisierung mithilfe elektrischer Felder zu ersetzen.

Kürzlich ist multiferroisches Verhalten auch für molekularmagnetische Stoffe vorhergesagt worden.^[17] Rechnungen zu Eigenschaften vierkerniger Einzelmolekülspezies unter Berücksichtigung von Einzelion- und Austausch-Anisotropieeffekten sowie der Symmetrie zeigen, dass geometrisch

frustrierte Systeme mit S_4 -, D_{2d} - und C_{2v} -Symmetrie wahrscheinlich multiferroide Zustände aufweisen.

- [1] a) *International Tables for Crystallography, Vol. D* (Hrsg.: A. Authier), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**; b) T. H. O'Dell, *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media*, North-Holland, Amsterdam, **1970**.
- [2] a) M. Fiebig, *J. Phys. D* **2005**, 38, R123; b) W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **2006**, 442, 759; c) N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6694.
- [3] a) Der Trend besteht, ein geordnetes System magnetischer Wirbel (genannt Ferroitoroidizität) in die Gruppe der ferroischen Eigenschaften einzubeziehen (B. B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature* **2007**, 449, 702). b) Außer den hier beschriebenen magnetoelektrischen Einphasensystemen umfasst der Begriff Multiferroika auch Komposite, die aus ferroelektrischen (und piezoelektrischen) und ferromagnetischen (und piezomagnetischen) Komponenten bestehen.^[2a,b]
- [4] a) P. Curie, *J. Phys.* **1894**, 3, 393; b) L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon, Oxford, **1960**; c) D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **1960**, 11, 708; d) G. T. Rado, V. J. Folen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 310.
- [5] G. H. Gehring, *Ferroelectrics* **1994**, 161, 275.
- [6] a) B. B. Van Aken, A. Meetsma, T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, 57, 230; b) B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 164.
- [7] a) $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$. b) In der physikalischen Literatur wird für die Lanthanoidmangantrioxide häufig der Name „rare earth manganites“ (Seltenerd-manganite) verwendet.
- [8] Die Raumgruppe der unpolaren Hochtemperaturphase der hexagonalen LnMnO_3 -Serie ist $P6_3/mmc$. Alle Ionen liegen in Ebenen senkrecht zur hexagonalen c -Achse. Mit fallender Temperatur tritt ein zweistufiger Übergang in eine azentrische ferroelektrische Phase ein: $P6_3/mmc \rightarrow P6_3cm$ bei der Temperatur T_{npt} (npt = nonpolar transition) und, ohne Wechsel der Symmetrie, $P6_3cm \rightarrow P6_3cm$ bei T_{FE} , wobei $T_{\text{npt}} \approx 1430$ K und $T_{\text{FE}} \approx 1050$ K, bestimmt für die Phase mit $\text{Ln} = \text{Tm}$. Der erste Schritt ist ein Übergang von der paraelektrischen zur triangular-antiferroelektrischen Phase, wobei die Hauptachse O-Mn-O der trigonalen MnO_5 -Bipyramide verkippt und die Ln-Schichten sich wellen. Der anschließende Übergang von der triangular-antiferroelektrischen zur ferroelektrischen Phase wird durch Verschiebung der O^{2-} - und Mn^{3+} -Ionen innerhalb der MnO_5 -Einheit erzeugt (T. Lonkai, D. G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R. W. A. Hendriks, D. M. Többsen, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 134108).
- [9] a) E. F. Bertaut, M. Mercier, *Phys. Lett.* **1963**, 5, 27; b) H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, E. F. Forrat, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 957; c) E. F. Bertaut, R. Pauthenet, M. Mercier, *Phys. Lett.* **1965**, 18, 13.
- [10] a) M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, S. Leute, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5620; b) M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, R. V. Pisarev, *Nature* **2002**, 419, 818; c) A. V. Goltsev, R. V. Pisarev, T. Lottermoser, M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 177204.
- [11] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 2623.
- [12] Domänen sind kleine Regionen in ferroelektrischen und ferromagnetischen Materialien, innerhalb derer alle elektrischen bzw. magnetischen Dipolmomente parallel zueinander ausgerichtet sind. Domänen sind am häufigsten durch so genannte 180° -Wände voneinander getrennt, in denen sich die Momente allmählich in Gegenrichtung drehen. Man beobachtet Domänen auch in Antiferromagneten.^[10]
- [13] Der Mechanismus, der die ferroelektrischen und antiferromagnetischen Domänenwände verzahnt, erklärt sich wie folgt.^[10c]

1) Die Verzerrung an der ferroelektrischen Domänenwand wegen der Umkehrung elektrischer Dipole bewirkt eine elastische Spannung; 2) aus der schrittweisen Drehung der magnetischen Momente durch eine antiferromagnetische Wand hindurch resultiert ein lokales magnetisches Moment. Folglich können elektrische und magnetische Störung über den piezomagnetischen Effekt in Wechselwirkung treten. (Piezomagnetismus beschreibt die Änderung der elastischen Spannung als lineare Funktion eines äußeren Magnetfelds oder die Änderung der Magnetisierung bei Deformation unter mechanischer Beanspruchung.)

- [14] a) T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, *Nature* **2004**, 430, 541; b) T. Lottermoser, M. Fiebig, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 220407(R).
 [15] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, J.-G. Park, *Nature* **2008**, 451, 805.
 [16] a) S.-W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 13; b) T. Kimura, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2007**, 37, 387.
 [17] R. A. Klemm, D. V. Efremov, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 184410.

ChemMedChem is a much needed journal in the field of drug discovery and medicinal chemistry. The high standards of the publishing team results in both serious evaluation and rapid publication.

Ivano Bertini (University of Florence, Italy)

CHEMMedCHEM
 CHALLENGING THE DISCOVERY

www.ChemMedChem.org

EU ChemSoc **WILEY-VCH**