
TOPOGRAPHIE UND MANIPULATION
DER MAGNETISCHEN DOMÄNEN
IN KOBALTTELLURAT

DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Vera Carolus

aus

Paderborn

Bonn 2014

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Fiebig
2. Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der Promotion: 25. Juli 2014

Erscheinungsjahr: 2014

Zusammenfassung

Die Manipulation von magnetischen und elektrischen Ordnungen findet heutzutage in vielen Lebensbereichen Anwendung. Daher ist die Forschung bemüht, neue Materialien zu finden und Techniken zu entwickeln, mit denen sich Anwendungen verbessern oder Anwendungsbereiche erweitern lassen. Gerade Multiferroika, insbesondere mit magnetisch induzierter elektrischer Polarisation, bieten wegen der Kopplung der Ordnungen Potential für ungewöhnliche Manipulationen durch externe magnetische oder elektrische Felder.

Durch erste Messungen an Kobalttellurat konnte ein ausgeprägter inverser magneto-elektrischer Effekt nachgewiesen werden. Und obwohl eine spontane Polarisation in der Tieftemperaturphase noch nicht nachgewiesen werden konnte, ist sie zumindest durch eine Symmetriebrechung aufgrund der magnetischen Ordnung in dieser Phase erlaubt. Insgesamt zeigt Kobalttellurat eine Sequenz von drei antiferromagnetischen Ordnungen, die in eine Phase mit einer außerordentlich komplexen magnetischen Ordnung mündet. Ungewöhnlich ist nicht nur der ausgeprägte magnetostrukturelle Übergang erster Ordnung in diese Phase, der durch eine deutliche Anomalie in der spezifischen Wärmekapazität gekennzeichnet ist, sondern auch die Beschreibung der magnetischen Ordnung in der Tieftemperaturphase durch zwei simultane Propagationsvektoren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die magnetische Ordnung von Kobalttellurat unter dem Einfluss externer magnetischer und elektrischer Felder untersucht. Insbesondere die räumlich aufgelöste Spektroskopie lieferte neue Erkenntnisse über das Verhalten von Kobalttellurat unter äußeren Einflüssen. Durch die Verwendung der Landau-Theorie, die eine rein phänomenologische Beschreibung bietet, können die empirischen Beobachtungen in einem theoretischen Rahmen diskutiert werden, ohne die genauen mikroskopischen Vorgänge zu kennen.

Sowohl die Domänenmorphologie als auch magnetfeldabhängige Messungen der Phasenübergangstemperatur weisen darauf hin, dass die in der Tieftemperaturphase auftretende Magnetisierung unter Beachtung der Symmetrie nicht entlang einer kristallographischen Hauptachse zeigt. Mit einem Magnetfeld entlang der zweizähligen Symmetrieachse war es möglich, eine Multidomänenstruktur als Gesamtzustand zu invertieren. Möglich wird das dadurch, dass nur einer der beiden Ordnungsparameter geschaltet wird. Durch die Kombination von geeigneten gekreuzten Feldern war es möglich, einen eindomänen Zustand zu erzeugen. Ein Wechsel dieses Zustands ist sowohl mit dem Wechsel der Orientierung des Magnetfeldes als auch des elektrischen Feldes möglich. Das so gezeigte magnetoelektrische Polen lässt sich im Rahmen der Landau-Theorie erklären.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Ferroische Ordnungen | 5 |
| 2.2 | Multiferroika | 10 |
| 2.3 | Landau-Theorie | 16 |
| 3 | Kobalttellurat | 21 |
| 3.1 | Kristallstruktur | 21 |
| 3.2 | Magnetische Ordnung | 25 |
| 3.3 | Landau-Theorie | 28 |
| 3.4 | Magnetoelektrische Effekte | 35 |
| 4 | Experimentelle Techniken | 39 |
| 4.1 | Nichtlineare Optik | 39 |
| 4.2 | Experimenteller Aufbau | 43 |
| 5 | Nichtlineare Spektroskopie von Kobalttellurat | 49 |
| 5.1 | SHG-Beiträge | 49 |
| 5.2 | Nichtlineare Spektroskopie | 51 |
| 5.3 | Temperaturabhängigkeit und Domänetopographie | 53 |
| 6 | Magnetfeldabhängigkeit | 57 |
| 6.1 | Magnetfelder in der xz -Ebene | 57 |
| 6.2 | Magnetfeld in y -Richtung | 63 |
| 7 | Magnetoelektrische Effekte | 71 |
| 7.1 | Elektrische Felder | 71 |
| 7.2 | Kombinierte elektrische und magnetische Felder | 72 |
| 8 | Zusammenfassung | 79 |

| | |
|--|------------|
| A Landau-Theorie - Berechnungen | 81 |
| A.1 Berechnung der IR | 81 |
| A.2 Zur Bestimmung von Invarianten | 83 |
| A.3 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur | 85 |
| A.4 Magnetfeldabhängige Übergangstemperaturen | 86 |
| A.5 Domänen | 88 |
| A.6 Übergangstemperaturen und elektrische Felder | 89 |
| A.7 Kombinierte Felder | 90 |
| B Sonstiges | 91 |
| B.1 verwendete Messungen | 91 |
| Literaturverzeichnis | 93 |
| Publikationen | 101 |

Kapitel 1

Einleitung

Die gezielte Manipulation magnetischer und elektrischer Eigenschaften von Materialien findet in unserer Welt vielfach Anwendung [1]. Wissenschaftler und Techniker sind daher bemüht, diese Technologien, die mittlerweile fast alle Lebensbereiche prägen, weiter zu verbessern. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Nutzung der Kopplung von Magnetfeldern mit ferroelektrischen Polarisierungen oder elektrische Felder mit Magnetisierungen - auch (inverser) magnetoelektrischer Effekt genannt [2, 3] - ein großes Entwicklungspotential beinhaltet [4]. Das gilt insbesondere für die sogenannten Multiferroika, die gleichzeitig magnetische und elektrische Eigenschaften zeigen [5, 6].

Die Erstellung von Materialien mit gekoppelten magnetischen und elektrischen Eigenschaften stellt allerdings eine Herausforderung für die Festkörperphysik dar [4, 5, 7–9]. Die Untersuchung von multiferroischen Materialien ist in diesem Zusammenhang besonders reizvoll, da sich in diesen Materialien eine Kopplung von Magnetismus und Ferroelektrizität günstig auf die Manipulationsmöglichkeiten durch externe Felder auswirken kann [9, 10]. Allerdings wird die Koexistenz von Ferromagnetismus und Ferroelektrizität, obwohl dies nicht durch irgendein physikalisches Gesetz oder Symmetrieüberlegungen verboten wird, durch die lokalen, chemischen Gegebenheiten, die entweder die eine oder andere Variante aber nicht beide bevorzugt, unterdrückt [9]. In der Praxis sucht man noch nach alternativen Mechanismen, um gleichzeitig eine Polar-Ionen-Verschiebung und Ordnen der Spins zu erzeugen. Bisherige Untersuchungen an Multiferroika und die damit in Zusammenhang stehende Entwicklung theoretischer Modelle liefern bereits einige wichtige Schlussfolgerungen, die man in Hinblick auf die Zukunft bei der Erforschung der Multiferroika nutzen kann [11, 12].

Obwohl Multiferroika mit gekoppelten Ordnungsparametern eine vergleichsweise kleine spontane Polarisation besitzen, ist die Kopplung von magnetischen und elektrischen Eigenschaften in diesen Materialien erheblich größer als in Multiferroika, in denen die magnetische und elektrische Ordnung unabhängig voneinander auftreten [1, 13]. In Ersteren kann diese Kopplung durch eine Vielzahl verschiedener Mechanismen erreicht werden, wobei häufig eine impropere elektrische Polarisation an eine magnetische Ordnung koppelt. Insbesondere wurden Kopplungen durch symmetrische oder antisymmetrische Austauschwechselwirkung oder eine spin-abhängige d-p-Hybridisierung

beobachtet. Zum Beispiel kann die antisymmetrische Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung eine elektrische Polarisation gemäß $P \propto \sum r_{ij} \times (S_i \times S_j)$ induzieren, wobei r_{ij} der Verbindungsvektor zwischen zwei benachbarten Spins S_i und S_j ist [14, 15].

Jedenfalls wird die experimentelle Aktivität durch die Menge neuer Materialien begrenzt. Vorhandene multiferroische Verbindungen gehören zu wenigen kristallographischen Klassen und obwohl sich einige Verhaltensregeln bereits etabliert haben [13, 16], gibt es immer noch kein vollständiges oder generelles Verständnis für den Ursprung multiferroischen Verhaltens. Im Rahmen dieser Suche für mögliche Multiferroika ist es wichtig zu wissen, wie und warum sowohl magnetische als auch elektrische Ordnungen innerhalb einer Phase entstehen. Die Kristallchemie bietet hier keine Antworten, aber man kann Voraussetzungen bestimmen und Verbindungen suchen, die diese Bedingungen erfüllen [9].

Mit wenigen Ausnahmen sind die untersuchten, multiferroischen Materialien Übergangsmetalloxide, meistens mit einer Perowskit-Struktur. Die Flexibilität der Perowskit-Kristallklasse aus einem breiten Spektrum von Atomsstitutionen wählen zu können, bildet eine gute Ausgangslage, um Beziehungen zwischen strukturellen, chemischen und magnetoelektrischen Eigenschaften zu studieren [16–19].

Seit kurzem finden die komplexen Metalloxide M_3TeO_6 wieder mehr Forschungsinteresse wegen ihrer magnetischen Tieftemperatureigenschaften [20–25]. Diese Materialien zeigen sehr verschiedenartige Eigenschaften als Folge hoher Kombinationsflexibilität. Obwohl diese Materialklasse bereits in den 1970-1980er Jahren untersucht worden sind, ist unser Verständnis bezüglich der Manipulation dieser Struktur immer noch gering im Vergleich zu den Perowskiten [26]. Jedenfalls erlaubt die Anwesenheit von zusätzlichen kristallographisch nicht gleichen Positionen für die magnetischen Kationen zusätzliche Freiheitsgrade für die Manipulation der Struktur und eröffnet damit neue Zusammensetzungsöglichkeiten [27].

Das zu den Telluraten gehörende Co_3TeO_6 zeigt einen starken Übergang 1. Ordnung, der durch erhebliche Diskontinuitäten der Gitterkonstanten und einer ungewöhnlich ausgeprägten deltaförmigen Anomalie in der spezifischen Wärmekapazität charakterisiert ist. Magnetostrukturelle Übergänge sind grundsätzlich geeignet, zu einem multiferroischen Grundzustand mit magnetoelektrischen Eigenschaften zu führen [4, 7]. Tatsächlich zeigt Kobalttellurat einen ausgeprägten inversen magnetoelektrischen Effekt. Die beobachteten strukturellen Änderungen sind auf die Kopplung zwischen den magnetischen Ordnungsparametern, die an dem Phasenübergang beteiligt sind, zurückzuführen. Die Ordnungsparameter gehören zu verschiedenen Propagationswellenvektoren, im Gegensatz zur üblichen Situation für multiferroische Übergänge, in der die gekoppelten Ordnungsparameter zum gleichen k-Vektor gehören [28, 29].

Die Untersuchung einer multiferroischen Ordnung mithilfe der SHG-Messmethode hat sich als sehr wirkungsvoll herausgestellt. Durch die Kopplung des frequenzerzeugenden Mechanismus an die Symmetrie der zugrundeliegenden Ordnung können unter günstigen Umständen sowohl magnetische als auch ferroelektrische Ordnungen unter gleichen Bedingungen untersucht und in Bezug auf die Ausbildung von Domänen verglichen werden. Die Landau-Theorie gibt rein phänomenologisch das Verhalten der multiferroischen

Ordnung wieder, ohne dass die genaue Spinanordnung bekannt sein muss. Dadurch ist eine Interpretation der Beobachtungen möglich.

Die weitere Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 In diesem Kapitel werden grundlegende Begriffe und Konzepte zu ferroischen und multiferroischen Ordnungen und ihren Manipulationsmöglichkeiten eingeführt. Weiterhin wird der theoretische Rahmen basierend auf der Landau-Theorie vorgestellt, mit dem die phänomenologische Beschreibung von Phasenübergängen möglich ist.

Kapitel 3 stellt die bisherigen empirischen Beobachtungen und deren Interpretation von Kobalttellurat vor. Ebenfalls werden im Rahmen der Landau-Theorie einige Prognosen hinsichtlich des Verhaltens der multiferroischen Ordnung gegeben.

Kapitel 4 führt die Erzeugung der zweiten Harmonischen als Messmethode ein. Anschließend wird der experimentelle Aufbau skizziert.

Kapitel 5 In diesem Kapitel wird das Material hinsichtlich der SHG-Messungen charakterisiert. Anschließend erfolgt basierend auf den beobachteten Beiträgen des Suszeptibilitätstensors eine Diskussion der möglichen Symmetrien für die magnetische Ordnung.

Kapitel 6 In diesem Teil der Arbeit wird das Verhalten der magnetischen Ordnung unter der Wirkung eines Magnetfeldes untersucht. Dabei wird feldrichtungsabhängig auf Änderungen der Phasenübergangstemperaturen, der Magnetisierungsstärke und der Domänenstrukturen eingegangen.

Kapitel 7 beschreibt die Wirkung kombinierter magnetischer und ferroelektrischer Felder auf die magnetische Ordnung. Im Rahmen der Interpretation der Beobachtungen findet eine Separation der Effekte hinsichtlich einzelner bzw. kombinierter Felder statt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Das in dieser Arbeit untersuchte Material zeigt verschiedene ferroische Ordnungen, die mit elektrischen und magnetischen Feldern manipuliert werden können. Deshalb werden in diesem ersten Kapitel einige Begriffe eingeführt, die mit diesen physikalischen Phänomenen in Zusammenhang stehen. Nach einer kurzen Einführung ferroischer Ordnungen werden einige Möglichkeiten zur Manipulation dieser Ordnungen angegeben. Insbesondere sind magnetoelektrische Effekte von besonderem Interesse. Anschließend wird auf die Besonderheiten durch die gleichzeitige Anwesenheit verschiedener ferroischer Ordnungen eingegangen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird ein mathematisches Konzept (Landau-Theorie) zur phänomenologischen Beschreibung von Phasenübergängen eingeführt.

2.1 Ferroische Ordnungen

2.1.1 Ferroika

Die Phänomene Magnetismus und Elektrizität wurden bereits vor vielen Jahrzehnten beobachtet und untersucht. Einige Berichte über Magnetismus sind sogar über 2000 Jahre alt. Mit den vier Maxwell-Gleichungen stellte Clark Maxwell Ende des 19. Jahrhunderts einen Zusammenhang zwischen elektrischen Feldern, magnetischen Feldern und elektrischen Ladungen her [30]. Die Gleichungen dokumentieren zahlreiche Ähnlichkeiten zwischen elektrischen und magnetischen Phänomenen, wie z.B. das thermodynamische Verhalten von magnetischen Materialien und Materialien mit einer elektrischen Polarisation, ihr Verhalten bei tiefen Temperaturen, Anomalien bei kritischen Temperaturen und Domänenstrukturen [1]. Durch die phänomenologischen Ähnlichkeiten scheint es legitim, magnetische und elektrische Eigenschaften gemeinsam zu beschreiben, obwohl der Ursprung von Magnetismus und elektrischer Polarisation unterschiedlich ist. Der Begriff Ferroikum, der ferromagnetische, ferroelektrische und ferroelastische Materialien zusammenfasst, geht auf Aizu [31] zurück. Ihm zufolge zeigen ferroische Kristalle mit Änderung der Temperatur üblicherweise mindestens einen

Phasenübergang. Ein ferroischer Phasenübergang zeichnet sich häufig dadurch aus, dass das System in einen Zustand höherer Ordnung übergeht und gleichzeitig die Entropie abnimmt. Außerdem führt eine höhere Ordnung normalerweise zu einer Reduzierung der Symmetrie. Im Rahmen der Landau-Theorie (Abschnitt 2.3) werden diese Eigenschaften des Phasenübergangs wieder aufgegriffen.

Ferroische Ordnungen werden durch folgende Eigenschaften charakterisiert [32]:

- Die ferroische Ordnung, auch Ordnungsparameter genannt, tritt spontan innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs durch einheitliche Ausrichtung einer mikroskopischen Eigenschaft der Einheitszelle über einen makroskopischen Bereich des Kristalls hinweg auf.
- Der Ordnungsparameter lässt sich durch ein geeignetes externes Kraftfeld in wenigstens zwei verschiedene Zustände (Ausrichtungen) schalten. Außerdem können geeignete externe Felder in der Nähe der kritischen Phasenübergangstemperatur einen Phasenübergang induzieren.
- Gebiete mit unterschiedlicher Ausrichtung des Ordnungsparameters können gleichzeitig innerhalb eines Materials koexistieren und werden Domänen genannt. In der Nähe der Phasenübergangstemperatur weisen die Domänenwände eine deutlich erhöhte Mobilität auf.
- Mindestens eine makroskopische Größe zeigt in der Nähe des Phasenübergangs Anomalien (Überhöhungen).

Eine Ordnung wird als primär ferroisch bezeichnet, wenn der Ordnungsparameter einer makroskopisch messbaren und durch ein konjugiertes Feld schaltbaren Größe entspricht. Die vier bekannten primären ferroischen Ordnungsparameter (Ferromagnetismus, Ferroelektrizität, Ferroelastizität und Ferrotoroidizität) unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhaltens bei Symmetrioperationen [33]. So hat weder eine Rauminversion ($I : \mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) noch eine Zeitumkehr ($T : t \rightarrow -t$) Einfluss auf eine ferroelastische Ordnung. Eine Polarisation (oder ein elektrisches Feld) ändert die Ausrichtung aufgrund einer Inversion des Raums, während eine Zeitumkehr keinen Einfluss auf die ferroelektrische Ordnung hat. Eine Magnetisierung (oder ein magnetisches Feld) reagiert genau komplementär zur ferroelektrischen Ordnung: Eine Zeitumkehr ändert das Vorzeichen der Magnetisierung, eine Rauminversion jedoch nicht. Eine ferroische Ordnung, die beide Symmetrien bricht, wird ferrotoroidisch genannt (siehe Tabelle 2.1). Die folgenden Bemerkungen zum Ferromagnetismus und zur Ferroelektrizität findet man in Festkörperphysiklehrbüchern, z.B. [34]. Auf Ferroelastizität und Ferrotoroidizität wird nicht eingegangen, da sie für das untersuchte Material Co_3TeO_6 nicht relevant sind.

Ferromagnetismus

Sind die einzelnen magnetischen Dipolmomente, die durch die Bahnbewegung und den Spin der Elektronen bedingt sind, zufällig angeordnet, so nennt man das Material pa-

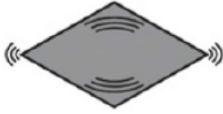
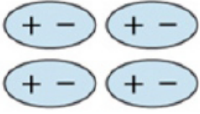
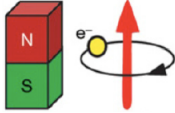
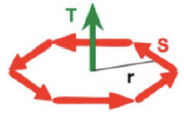
| | | Inversion | |
|------|-----------|--|---|
| | | invariant | geändert |
| Zeit | invariant | ferroelastisch  | ferroelektrisch  |
| | geändert | ferromagnetisch  | ferrotoroidisch  |

Tabelle 2.1: *Ferroische Ordnungen und Symmetrie* (aus [33]) - Die vier bekannten primären ferroischen Ordnungen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Symmetrieverhaltens. Eine ferroelektrische Ordnung bricht die Inversionssymmetrie, ist aber invariant gegenüber der Zeitumkehroperation. Eine magnetische Ordnung verhält sich genau entgegengesetzt.

ramagnetisch. Ein Material ist dagegen magnetisiert, wenn sich die magnetischen Dipolmomente ausrichten. Erfolgt die Ausrichtung ohne dem Einfluss eines externen Feldes, sondern aufgrund von Wechselwirkungen mit anderen Gitteratomen, dann spricht man von Ferro-, Antiferro- oder Ferrimagnetismus (siehe Abbildung 2.1). Die unterschiedlichen Bezeichnungen geben an, ob eine makroskopische Magnetisierung (Ferromagnetismus) vorhanden ist, sich die geordneten Dipolmomente zu Null summieren (Antiferromagnetismus) oder eine Mischform vorliegt (Ferrimagnetismus).

Die magnetischen Eigenschaften von Materialien sind üblicherweise temperaturabhängig. Senkt man die Temperatur von paramagnetischen Materialien unterhalb einer kritischen Temperatur, so ändern sich die Richtkräfte derart, dass ein Ordnen der magneti-

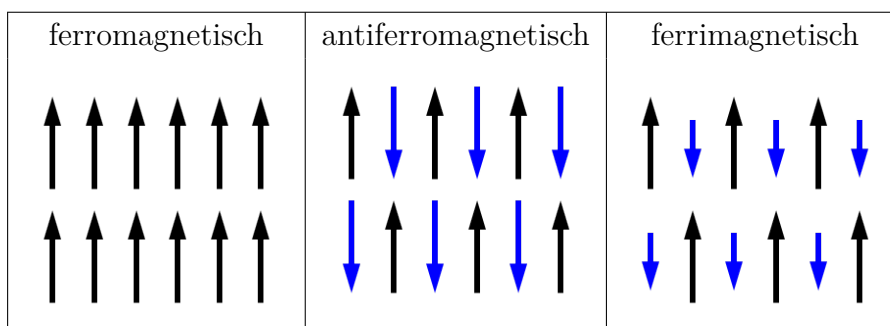


Abbildung 2.1: *Magnetische Ordnungen* - In Ferromagneten sind die Dipolmomente vorzugsweise parallel angeordnet, sodass eine makroskopische Magnetisierung messbar ist. In Antiferromagneten ist die Ausrichtung der Momente vorzugsweise antiparallel, wodurch makroskopisch keine Magnetisierung existiert. Anordnungen, in denen die Momente sich nur teilweise aufheben, werden ferrimagnetisch genannt.

schen Dipolmomente begünstigt wird. Ausschlaggebend sind hierbei nicht magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sondern direkte oder indirekte Austauschwechselwirkungen. Eine direkte Wechselwirkung wird durch einen Überlapp der Elektronenhüllen unmittelbar benachbarter magnetischer Gitteratome hervorgerufen. Man kann zeigen, dass in diesem Fall die Austauschenergie E zweier Gitteratome mit den Spinvektoren \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 von der Spinorientierung abhängt:

$$E = -2A \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.1)$$

Wenn die Kopplungskonstante A positiv ist, dann wird eine parallele Spinanordnung bevorzugt und die Ordnung ist ferromagnetisch. Ein negativer Wert führt zu einer antiferromagnetischen Spinstruktur. In Materialien, in denen es keinen Überlapp der Elektronenhüllen gibt, ist eine indirekte Austauschwechselwirkung möglich. Beim sog. Superaustausch beispielsweise wird die Kopplung von zwei magnetischen Ionen durch ein diamagnetisches Ion erreicht. Relevant ist dieser Austausch z.B. in Manganoxid, in dem zwei 3d-Elektronen benachbarter Mn^{2+} -Ionen über eines der beiden p-Elektronen des Sauerstoffions gekoppelt sind, sodass eine antiferromagnetische Ordnung entsteht. Schließlich müssen häufig mehrere Wechselwirkungen berücksichtigt werden, um das Verhalten eines realen Materials zu beschreiben.

Ferroelektrizität

Ferroelektrika sind Materialien, die eine spontane elektrische Polarisierung zeigen. Voraussetzung für die Ausbildung einer Polarisierung ist eine Kristallstruktur, die (mindestens) eine polare Achse aufweist und damit nicht inversionssymmetrisch ist. Je nachdem wie der Übergang vom paraelektrischen in den ferroelektrischen Zustand erfolgt, unterscheidet man ferroelektrische Kristalle mit Wasserstoffbrücken und Ionenkristalle mit einer Perowskit-Struktur. In der ersten Gruppe werden die H^+ -Ionen beim Durchgang durch den Phasenübergang umgelagert und dabei geordnet. Diese Art Übergang wird Unordnung-Ordnungs-Übergang genannt.

Zur zweiten Gruppe gehört als prominentes Beispiel Bariumtitanat (BaTiO_3). In Abbildung 2.2 ist das Kristallgitter von Bariumtitanat in der paraelektrischen und ferroelektrischen Phase dargestellt. Im paraelektrischen Zustand ist das Kristallgitter kubisch. Während die Ba^{2+} -Ionen die acht Eckpositionen der würfelförmigen Einheitszelle einnehmen, bilden sechs O^{2-} -Ionen, die in den Zentren der Seitenflächen positioniert sind, ein Oktaeder mit einem Ti^{4+} -Ion im Zentrum. Wird die ferroelektrische Curietemperatur von 128°C unterschritten, so wird das Ti-Ion gegen den Sauerstoff-Oktaeder verschoben, so dass sich eine spontane Polarisierung ausbildet. Ein solcher Übergang wird Verschiebungsübergang genannt. In Abschnitt 2.2 werden weitere Möglichkeiten zur Erzeugung einer spontanen Polarisierung beschrieben.

2.1.2 Einfluss externer Felder

Ferroische Ordnungen lassen sich gewöhnlich durch entsprechende externe Felder schalten und bilden damit große Bereiche gleicher Orientierung aus. Abbildung 2.3 gibt einen

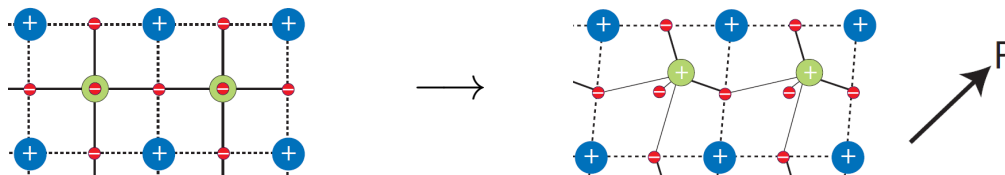


Abbildung 2.2: Ferroelektrizität in Bariumtitanat (nach [35]) - Das paraelektrische Kristallgitter ist kubisch (links). Beim Übergang in den ferroelektrischen Zustand verschieben sich die Untergitter derart gegeneinander, dass der Kristall eine tetragonale Struktur (rechts) annimmt. Dabei bewegen sich die Titan-Atome (grün) aus dem Zentrum der umgebenen Sauerstoff-Atome (rot) heraus, wodurch eine spontane Polarisation (**P**) entsteht.

Überblick über die Manipulationsmöglichkeiten. So lässt sich eine Polarisation durch ein elektrisches Feld schalten und eine Magnetisierung lässt sich durch ein magnetisches Feld beeinflussen. Es gibt aber auch Materialien, in denen es weitere Möglichkeiten zur Manipulation von ferroischen Ordnungen gibt. Bereits 1969 sprachen Landau und Lifshitz in [36] davon, dass in einigen Medien eine lineare Kopplung zwischen magnetischen und elektrischen Feldern existieren könnte, die z. B. eine Magnetisierung in Folge eines elektrischen Feldes hervorrufen könnte. Kurz darauf ist dieser Effekt von Dzyaloshinskii [37] vorhergesagt und durch Experimente an Cr_2O_3 von Astrov [38] bestätigt worden. Die Kopplung zwischen elektrischem Feld und Magnetisierung wird magnetoelektrischer Effekt genannt. Der sogenannte inverse magnetoelektrische Effekt beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen einem magnetischen Feld und einer Polarisation.

Quantitativ lassen sich die Beiträge des magnetoelektrischen Effekts zur Polarisation bzw. Magnetisierung durch die Ableitung der Entwicklung der freien Energie des Ma-

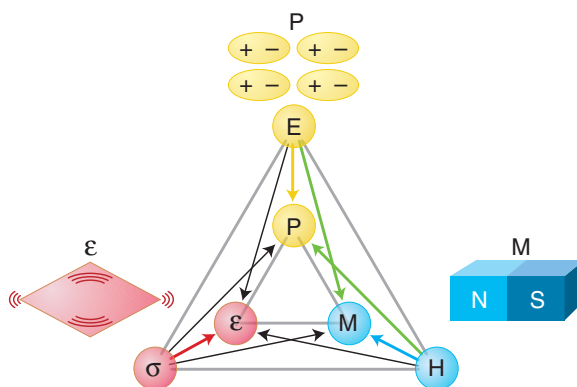


Abbildung 2.3: Phasenkontrolle in Ferroika (aus [8]) - Die Elastizität ϵ kann durch den Druck σ , die Magnetisierung M durch ein Magnetfeld H und die Polarisation P durch ein elektrisches Feld E kontrolliert werden. In einigen Ferroika sind zusätzliche Wechselwirkungen, sog. magnetoelektrische Effekte, möglich: Ein Magnetfeld kann ggf. eine Polarisation manipulieren und ein elektrisches Feld hat möglicherweise Einfluss auf eine Magnetisierung (grüne Pfeile).

terials gewinnen, wobei \mathbf{E} und \mathbf{H} ein elektrisches bzw. magnetisches Feld bezeichnen [5]:

$$P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \sum_{jk} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_j E_k + \dots$$

$$M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \sum_{jk} \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_j H_k + \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots$$

In diesen Ausdrücken steht \mathbf{P}^S und \mathbf{M}^S für die spontane Polarisation bzw. die spontane Magnetisierung, und $\hat{\epsilon}$ und $\hat{\mu}$ repräsentieren die elektrische bzw. magnetische Suszeptibilität. Der Tensor $\hat{\alpha}$ beschreibt die Möglichkeit, eine Polarisation durch ein magnetisches Feld oder eine Magnetisierung durch ein elektrisches Feld zu erzeugen. Beiträge höherer Ordnung tragen kaum zur Gesamtpolarisation bzw. Gesamtmagnetisierung bei. Leider ist die magnetoelektrische Kopplung im allgemeinen schwach. Sie wird durch die magnetische und ferroelektrische Suszeptibilität beschränkt [5, 39].

$$\alpha_{ij} < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \quad (2.2)$$

2.2 Multiferroika

Materialien zu finden, die eine gute magnetoelektrische Kopplung zeigen, ist von großem Interesse. Denn eine gute Kopplung (bei akzeptablen Temperaturen) bietet ein großes Potential, neue Technologien z.B. Datenspeicher zu entwickeln. Gute Kandidaten sind nach Gleichung 2.2 solche Materialien, die gleichermaßen eine magnetische wie ferroelektrische Ordnung zeigen. Sie werden heute magnetoelektrische Multiferroika genannt. Der Begriff Multiferroikum wurde erstmals 1994 von Hans Schmid eingeführt [10]:

Ein Kristall kann als multiferroisch bezeichnet werden, wenn zwei oder mehr primäre ferroische Eigenschaften in einer Phase vereint sind.

Im Laufe der Zeit ist der Begriff "Multiferroikum" erweitert worden und schließt heute Materialien ein, die mindestens zwei Arten von langweittiger magnetischer Ordnung, spontaner elektrischer Polarisation oder Ferroelastizität aufweisen. Man kann ebenfalls Heterostrukturen und Interface-Effekte mit einbeziehen [13, 40, 41].

Trotz der Suche nach magnetoelektrischen Multiferroika, hat man zunächst nur sehr wenige finden können [42]. Es gibt dafür gleich mehrere Bedingungen, die die Existenz magnetoelektrischer Multiferroika stark einschränken: Die Existenz von Ferroelektrizität setzt die Brechung der Inversionsymmetrie voraus und schränkt damit die möglichen Kristallsymmetrien ein. Ebenso gibt es einschränkende Symmetrieargumente für Ferromagnetismus, so dass unter Berücksichtigung aller Einschränkungen in Kristallen mit lediglich 13 verschiedenen Punktgruppen beide ferroische Ordnungen erlaubt sind. Weiterhin sind Ferroelektrika meist Isolatoren, während Ferromagnetika häufig

leitend sind. Und schließlich gibt es folgenden chemischen Grund: Ionen in ferroelektrischen Materialien haben häufig leere d-Schalen. Wie in Bariumtitanat rücken die positiv geladenen Ionen etwas mit benachbarten negativ geladenen Sauerstoffatomen zusammen und bilden so elektrische Dipole, die im Kristall ausgerichtet sind und auf diese Weise eine elektrische Polarisation erzeugen. Dagegen benötigen Ferromagnetika teilweise gefüllte d-Schalen. Unter den zugehörigen Elektronenspins gibt es solche, die sich nicht mit anderen Spins zu Null addieren [9, 10, 43]. Im Allgemeinen schließen sich also elektrische und chemische Eigenschaften von Ferroelektrika und Ferromagnetika gegenseitig aus. Trotz der ungünstigen Bedingungen gibt es einige Verbindungen und sogar Materialklassen, die zu den magnetoelektrischen Multiferroika gehören. Die Kenntnis über mittlerweile zahlreiche Multiferroika dokumentiert die Fähigkeit der Natur, die Brechung der Inversionsymmetrie auf anderen Wegen zu erreichen und damit eine Polarisation zu erzeugen.

Nach [13] liegt der mikroskopische Ursprung für eine Magnetisierung in multiferroischen Materialien wie bei konventionellen Magneten darin, dass es lokalisierte Elektronen meist in teilweise gefüllten d- oder f-Schalen von Übergangsmetall- oder Seltenerdionen gibt, die dann einen entsprechend lokalisierten Spin oder ein magnetisches Moment aufweisen. Dagegen wird die gleichzeitige Existenz einer Polarisation auf verschiedene Arten realisiert. Deshalb unterscheidet man grundsätzlich zwei verschiedene Typen von Multiferroika. In der ersten Gruppe haben Ferroelektrizität und Magnetismus unterschiedliche Ursachen und erscheinen deshalb in Regel zu deutlich unterschiedlichen Temperaturen ("split order parameter"). In der zweiten Gruppe wird eine ferroische Ordnung durch eine andere Ordnung bedingt. Deshalb treten in dieser Gruppe beide ferroische Ordnungen bei derselben Temperatur auf und es gibt häufig eine vergleichsweise starke Kopplung zwischen den beiden Ordnungen ("joint order parameter").

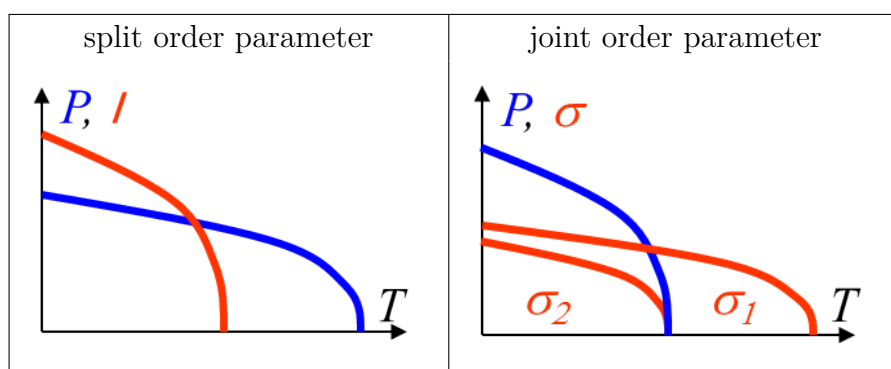


Abbildung 2.4: *Klassifizierung von Multiferroika* - Wenn die magnetischen und ferroelektrischen Eigenschaften auf verschiedene Ordnungsparameter ("split order parameter") zurückzuführen sind, dann ist ihre Kopplung gewöhnlich schwach. Wie die Ordnungsparameter treten sie bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Erscheinen beide ferroische Ordnungen aufgrund eines einzigen Ordnungsparameters ("joint order parameter"), dann treten sie bei der gleichen kritischen Temperatur auf und die Kopplung ist stärker. In diesem Fall wird häufig eine der beiden ferroischen Ordnungen durch die andere bedingt.

2.2.1 "Split order parameter"-Multiferroika

In dieser Materialgruppe sind alle magnetoelektrischen Multiferroika zusammengefasst, in denen die beiden ferroischen Ordnungen zwar in einer Phase auftreten, aber die Ursache unterschiedlich ist. Wie bereits beschrieben, sind die ferroischen Ordnungen verschiedenen Ordnungsparametern zuzuordnen und treten daher üblicherweise bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Typischerweise tritt die ferroelektrische Ordnung bei höheren Temperaturen als die ferromagnetische Ordnung auf und erreicht Polarisationswerte von einigen $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (vergleichbar mit konventionellen Ferroelektrika). Beide Temperaturen können auch oberhalb der Raumtemperatur liegen [13]. Da es für die Ferroelektrizität und den Ferromagnetismus in diesen Multiferroika in der Regel unterschiedliche mikroskopische Ursachen gibt, ist die Kopplung zwischen den Ordnungen häufig sehr gering [44, 45]. Entsprechend der Ursache der Ferroelektrizität lassen sich die Materialien in weitere Untergruppen unterteilen. Im Folgenden wird eine kleine Auswahl der Möglichkeiten skizziert.

Ferroelektrizität durch freie Elektronenpaare

Es gibt Materialien, wie BiFeO_3 oder BiMnO_3 , in denen die 6s-Elektronen der Bi^{3+} -Ionen nicht an den chemischen Bindungen beteiligt sind. Wenn sich diese freien Elektronenpaare (engl.: lone pair) aus der zentrosymmetrischen Position zwischen den umgebenden Sauerstoffatomen herausbewegen, so entsteht eine Nettopolarisierung [13, 46].

Ferroelektrizität durch Ladungsordnung

Ladungsordnung (engl.: charge ordering) kann oft in Verbindungen, die Übergangsmetalle enthalten, beobachtet werden - insbesondere dann, wenn Übergangsmetalle mit unterschiedlichen Wertigkeiten beteiligt sind [13]. Falls es dadurch zu einem Ungleichgewicht bezüglich der Positionen und Bänder kommt, kann dies zu Ferroelektrizität führen [47]. Daneben gibt es noch andere ähnliche Mechanismen. In TbMn_2O_5 z.B. gibt es Ionen mit unterschiedlicher Ladung. Die Ladungsordnung entsteht hier durch Dimerisation [7].

Ferroelektrizität durch geometrische Verzerrung

Einige Materialien ändern aufgrund von strukturellen Instabilitäten oder geometrischen Verspannungen ihre Kristallstruktur derart, dass es zu einer polaren Verschiebung kommt. Dazu gehören verschiedene hexagonale Manganate, in denen die strukturelle Instabilität durch temperaturabhängige Größeneffekte ausgelöst wird. In YMnO_3 z.B. verkippen unterhalb von etwa $T_{FE} = 950 \text{ K}$ die MnO_5 Bipyramiden in Folge geometrischer Verzerrung innerhalb des Kristallgitters und erzeugen so eine energetisch bevorzugtere, dichtere Packung. Durch die Drehung und weitere kleine Verschiebungen wird

insbesondere die Inversionssymmetrie gebrochen: Es verschieben sich die Sauerstoffatome zu den Y-Atomen hin, wodurch eine Polarisation entsteht (siehe Abbildung 2.5). Die Ausbildung einer ferroelektrischen Phase ist also lediglich ein sekundärer Effekt. Unabhängig davon wird YMnO_3 unterhalb eines weiteren Phasenübergang bei $T_N = 77\text{ K}$ ferromagnetisch [11, 48].

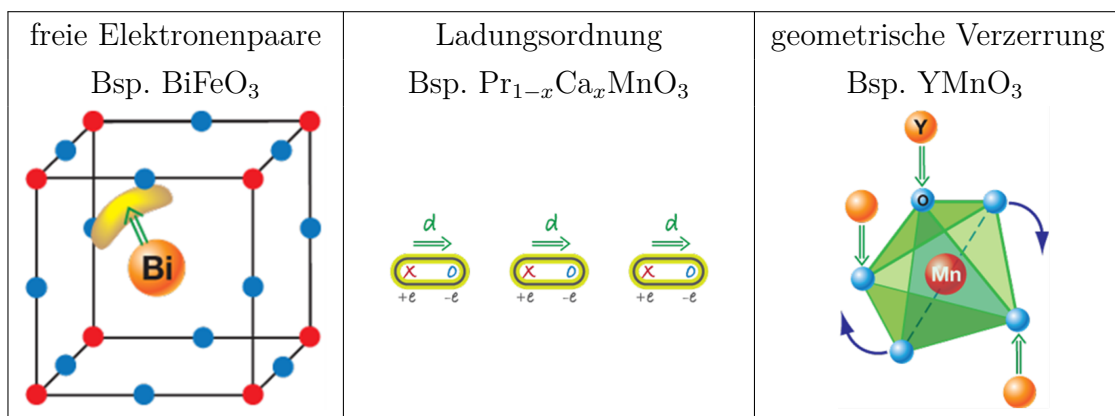


Abbildung 2.5: Ursachen für Ferroelektrizität (Teil 1) (vgl. [13]) - Beispiele der Entstehung von Ferroelektrizität unabhängig von magnetischen Ordnungen. Freie Elektronenpaare: Elektronen, die nicht an Bindungen beteiligt sind, können sich innerhalb der Einheitszelle gerichtet verschieben. Ladungsordnung: Durch Ungleichgewichte bezüglich Positionen und Bändern kommt es zu einer Verschiebung von Ladungen. Geometrische Verzerrung: Durch eine Verschiebung von Ionen innerhalb der Einheitszelle können sich elektrische Dipole ausbilden.

Ferroelektrika werden als "proper" bezeichnet, wenn der zugehörige Phasenübergang hauptsächlich dadurch getrieben wird, dass eine strukturelle Instabilität zu einem polaren Zustand führt [1]. Dagegen werden Ferroelektrika, bei denen die Polarisation als Nebeneffekt von anderen Phasenübergängen entsteht, als "improper" bezeichnet. Während der Mechanismus in BaTiO_3 und in Verbindungen mit Polarisation durch freie Elektronenpaare als proper bezeichnet werden, gehören zu den improperen Ferroelektrika sowohl geometrische und elektronische Ferroelektrika als auch die im Folgenden beschriebenen magnetischen Ferroelektrika. Die sogenannten "pseudo properen" Ferroelektrika müssten eigentlich aufgrund ihrer Entstehung als improper bezeichnet werden. Der zugehörige Phasenübergang weist jedoch Charakteristika eines properen Ferroelektrikums auf.

2.2.2 "Joint order parameter"-Multiferroika

Die zweite Gruppe magnetoelektrischer Multiferroika umfasst alle Materialien, in denen die magnetische und ferroelektrische Ordnung simultan aufgrund eines einzigen Ordnungsparameters eintreten. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die Polarisation

aufgrund spezieller magnetischer Ordnungen entsteht [4, 7]. Es zeigt sich, dass in solchen Multiferroika die Kopplung zwischen den ferroischen Ordnungen stark ist. Dagegen ist die Polarisation mit ca. $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ um Größenordnungen geringer als bei den bisher diskutierten Ferroelektrika. Auch liegen die Übergangstemperaturen der bisher bekannten Joint-order-parameter-Multiferroika deutlich unterhalb der Raumtemperatur [13].

Die Vielfältigkeit unterschiedlicher magnetischer Ordnungen resultiert sowohl aus der Vielzahl an möglichen Kristallstrukturen und damit der Kombinationen von Ionenpositionen, die ein magnetisches Dipolmoment tragen, als auch aus den Möglichkeiten für die relative Ausrichtung der Momente zueinander. Es sind aber nur einige wenige magnetische Ordnungen bekannt, die Ferroelektrizität induzieren können. Z.B. sind keine Materialien mit sinusoidaler magnetische Ordnung (siehe Abbildung 2.6) bekannt, in denen eine Polarisation induziert wird. Nachfolgend wird eine kleine Auswahl magnetischer Ordnungen vorgestellt, die nachweislich eine Polarisation induzieren können.

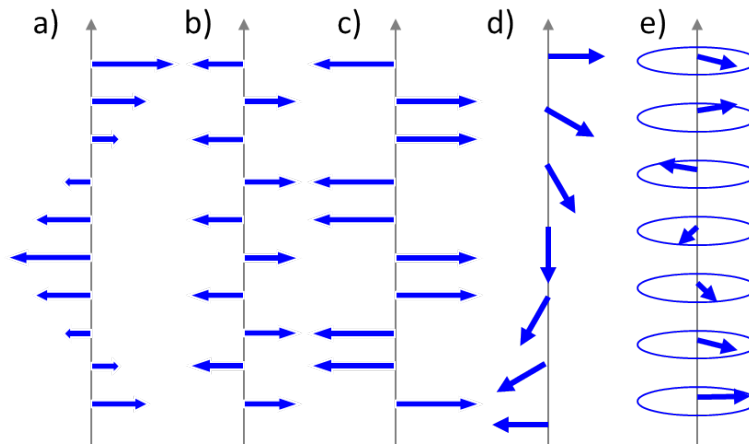


Abbildung 2.6: *Magnetische Ordnungen* (nach [49]) - Nur spezielle Spinordnungen können Ferroelektrizität induzieren. Während die Spinordnungen a) (sinusoidal) und b) (kollinear vom Typ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) keine Polarisation induzieren, ist durch die magnetischen Ordnungen c) (kollinear vom Typ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$), d) (Spinspirale) und e) (Spinschraube) eine induzierte Polarisation möglich.

Ferroelektrizität durch Spinspiralen

Viele bekannte Joint-order-parameter-Multiferroika, darunter z.B. TbMnO_3 und MnWO_4 , bilden eine sogenannte Spinspirale oder Zykloide (vgl. Abbildung 2.6d) aus. Durch die spiralförmige Modulation der Spins entlang einer bestimmten kristallographischen Achse, erzeugen jeweils benachbarte Spinpaare aufgrund einer inversen Dzyaloshinski-Moriya Kopplung eine gerichtete, lokale Polarisation. Die daraus resultierende makroskopische Polarisation lässt sich nach [14, 28] durch folgenden Zusam-

menhang beschreiben, der im Rahmen des Spinstrom-Modells bekannt geworden ist.

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \propto (\mathbf{Q} \times \mathbf{e}) \quad , \quad (2.3)$$

wobei \mathbf{r}_{ij} der Verbindungsvektor zwischen zwei benachbarten Spins \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j , \mathbf{Q} der die Spinspirale beschreibende Wellenvektor und $\mathbf{e} \propto (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ die Spinrotationsachse beschreibt. Das Vorzeichen von \mathbf{P} hängt von der Händigkeit, d.h. der Rotationsrichtung der Spins entlang der Spinspirale ab (siehe Abbildung 2.7).

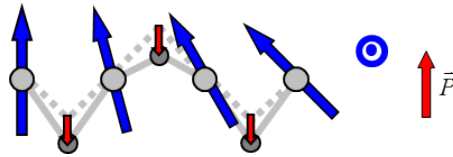


Abbildung 2.7: *Induzierte Polarisation durch Spinspiralen* (aus [50]) - Benachbarte Spins, die z.B. infolge magnetischer Verzerrungen gegeneinander verkantet sind, können eine lokale Polarisation erzeugen. Diese können wiederum zu einer makroskopischen Nettopolarisation führen, deren Orientierung dann im Falle der dargestellten Spinspirale vom Drehsinn der Spinmodulation abhängt.

Ferroelektrizität durch kollineare magnetische Ordnungen

Da die magnetische Kopplung in kollinearen magnetischen Ordnungen mit den Atompositionen variiert, führt die Austauschwechselwirkung zu einer ferroelektrischen Polarisation [13]. Zum Beispiel enthält $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ eindimensionale Ketten aus sich abwechselnden Co^{2+} - und Mn^{4+} -Ionen [51]. Bei hohen Temperaturen haben die Ionen entlang der Kette den gleichen Abstand zueinander, sodass der Kristall inversionssymmetrisch ist. Bei tiefen Temperaturen ordnen die magnetischen Momente nach der Art $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. Wegen der magnetostriktiven Austauschwechselwirkung (engl.: exchange striction) ist die Verzerrung der ferroischen und antiferroischen Bindungen ($\uparrow\uparrow$ und $\uparrow\downarrow$) unterschiedlich, wodurch die Inversionssymmetrie gebrochen wird. Als Folge hierdurch wird das Material ferroelektrisch (siehe Abbildung 2.8).

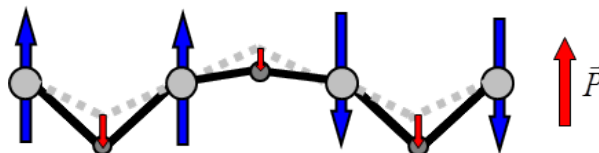


Abbildung 2.8: *Induzierte Polarisation durch kollineare magnetische Ordnungen* (Abb. aus [50]) - Aufgrund von Austauschwechselwirkungen zwischen den Spins können sich die Atompositionen etwas gegeneinander verschieben, wodurch die Inversionssymmetrie gebrochen wird. Infolgedessen wird eine ferroelektrische Polarisation möglich.

Ferroelektrizität durch Spinschrauben

In einer Spinspiral-Schraube sind die Spins derart angeordnet, dass sie in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \vec{Q} der Schraube liegen. Arima [52] hat gezeigt, dass unter bestimmten Bedingungen wie eine niedrige Symmetrie sehr wohl eine Polarisation möglich ist, obwohl nach Gleichung 2.3 keine Nettopolarisation zu erwarten ist. Die Existenz einer Polarisation in einem solchen System wurde bereits in CuFeO_2 , CuCrO_2 [53–55] und $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)$ [56] experimentell nachgewiesen.

2.2.3 Magnetoelktrischer Effekt in Multiferroika

Eine Kopplung zwischen der ferroelektrischen und ferromagnetischen Ordnung eröffnet die Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften mit Magnetfeldern zu kontrollieren. Dies ist bereits bei mehreren Verbindungen gelungen. In TbMnO_3 , zum Beispiel, bilden die Spins eine Spinspirale in der bc -Ebene mit Ausbreitungsrichtung in b -Richtung aus. Dadurch wird gemäß der inversen Dzyaloshinski-Moriya-Kopplung eine elektrische Polarisation in c -Richtung induziert. Durch ein geeignet großes Feld in a - bzw. in b -Richtung ändert die Polarisation ihre Richtung um 90° . Die Autoren in [57] schlagen als Ursache eine gleichzeitige Rotation der Spinspirale in die ab -Ebene vor.

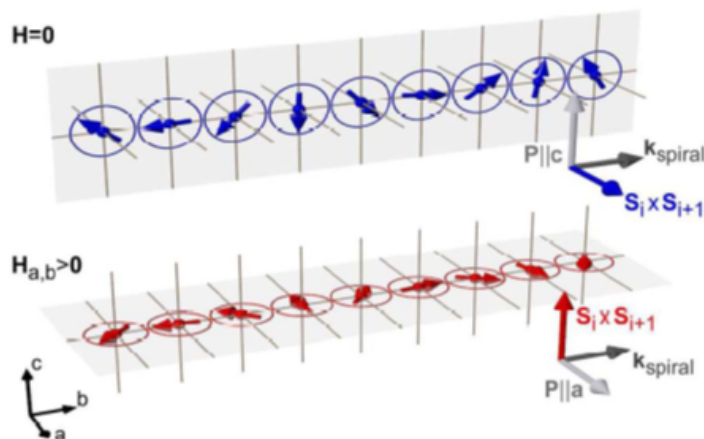


Abbildung 2.9: Schalten der Polarisation in TbMnO_3 aus [57] - In TbMnO_3 lässt sich durch Anlegen eines geeigneten magnetischen Feldes die Ausrichtung der Spinspirale ändern. Durch die Kopplung der elektrischen Polarisation an die magnetische Ordnung ändert sich gleichzeitig die Ausrichtung der Polarisation von Richtung c nach a .

2.3 Landau-Theorie

Basierend auf [58] werden in diesem Abschnitt einige Grundlagen zur theoretischen Beschreibung von Phasenübergängen eingeführt. Diese Theorie, die von Lev Landau be-

gründet wurde [59], verbindet rein phänomenologisch die physikalischen Eigenschaften von Phasenübergängen mit den Symmetrien der beteiligten Ordnungen. So gibt es einen Zusammenhang zwischen der Art des Symmetriewechsels und denjenigen physikalischen Größen, die beim Durchgang durch den Phasenübergang ein anomales Verhalten (z.B. Diskontinuität) zeigen. Zur Beschreibung dieser Zusammenhänge wurde von Landau das Konzept des Ordnungsparameters und der Landau'schen freien Energie eingeführt. Ausgehend von einem einfachen stetigen Übergang lässt sich das Modell zur Behandlung mehrerer Ordnungsparameter sowie zur Beschreibung von Übergängen 1. und 2. Art erweitern. Auf diese Weise können strukturelle und magnetische Übergänge in kristallinen Materialien beschrieben werden [32].

2.3.1 Phasenübergang 2. Art

Zur Erörterung des grundlegenden Konzepts soll ein ferroelektrischer Phasenübergang in einem tetragonalen Kristall mit der Punktgruppensymmetrie $4/mmm$ als Beispiel dienen. Der Phasenübergang von der paraelektrischen Phase I in eine ferroelektrische Phase II erfolge bei einer kritischen Phasenübergangstemperatur T_c . Sei weiterhin angenommen, dass während des Phasenübergangs eine Verschiebung von Ionen erfolgt, wodurch elektrische Dipole entstehen. Diese bilden über die ferroelektrische Einheitszelle summiert eine makroskopisch messbare, elektrische Polarisation $\mathbf{P} \neq 0$. Dagegen ist die Polarisation oberhalb von T_c identisch Null.

Der Phasenübergang lässt sich gemäß der Landau-Theorie durch die freie Energie $F(T, \mathbf{P})$ beschreiben, die durch eine Taylorreihenentwicklung nach Polarisation \mathbf{P} ausgedrückt werden kann. Die Gleichgewichtswerte für \mathbf{P} in beiden Phasen resultieren dann aus der jeweiligen Minimierung der freien Energie $F(\mathbf{P})$. Voraussetzung für diese Form der Beschreibung ist Stetigkeit der Polarisationswerte sowie Stetigkeit und Differenzierbarkeit der freien Energie im Bereich des Phasenübergangs. Zusätzlich nimmt man an - und das ist eine Kernaussage der Landau-Theorie -, dass $F(T, \mathbf{P})$ invariant gegenüber den gleichen Symmetrieeoperationen ist wie die ungeordnetere Phase I. Die Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn alle Beiträge der Entwicklung die gleichen Invarianzen zeigen. Für eine tetragonale Kristallstruktur $4/mmm$ schließlich lautet die freie Energie:

$$F(T, \mathbf{P}) = F_0(T) + a_1 P_z^2 + a_2 (P_x^2 + P_y^2) + b_1 P_z^4 + b_2 (P_x^4 + P_y^4) + \dots \quad (2.4)$$

Durch Minimierung erhält man folgende Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen:

$$\frac{\partial F}{\partial P_z} = 2a_1 P_z + 4b_1 P_z^3 + \dots = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{(\partial P_z)^2} = 2a_1 + 12b_1 P_z^2 + \dots \geq 0 \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_x} = 2a_2 P_x + 4b_2 P_x^3 + \dots = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{(\partial P_x)^2} = 2a_2 + 12b_2 P_x^2 + \dots \geq 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_y} = 2a_2 P_y + 4b_2 P_y^3 + \dots = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{(\partial P_y)^2} = 2a_2 + 12b_2 P_y^2 + \dots \geq 0 \quad (2.7)$$

In Phase I ist $\mathbf{P} = 0$ und $a_1, a_2 \geq 0$ ein stabiler Gleichgewichtszustand. Angenommen alle b_i sind positiv, dann stabilisiert sich $\mathbf{P} \neq 0$ in Phase II nur dann, wenn ein Koeffizient a_i das Vorzeichen wechselt. Im Normalfall wechselt nur ein Koeffizient a_i gleichzeitig das Vorzeichen. Diese Annahme des Landau-Modells impliziert, dass die polarisationserzeugende Verschiebung entweder in z -Richtung oder in der xy -Ebene erfolgt, aber nicht gleichzeitig alle P_i von null verschieden werden. Sei nun im folgenden $P_z \neq 0$ in Phase II. Dann lässt sich die Temperaturabhängigkeit von a_1 durch $a_1(T) = a_0(T - T_c)$ mit $a_0 > 0$ beschreiben. Schließlich ist P_z als temperaturabhängige Lösung von Gleichung 2.5 gegeben.

$$P_z = 0 \text{ für } T \geq T_c \quad \text{und} \quad P_z = \pm \left[\frac{a_0(T_c - T)}{2b_1} \right]^{1/2} \text{ für } T < T_c \quad (2.8)$$

Die unterschiedlichen Vorzeichen der Polarisation in Phase II können als Ausbildung von zwei Domänen (mit entgegengesetzten Polarisationsrichtungen) interpretiert werden. Abbildung 2.10 illustriert schematisch einen typischen Verlauf der freien Energie in Abhängigkeit von einem Ordnungsparameter sowie die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters. Die Größe P_z , die im Phasenübergang erscheint und eng mit den

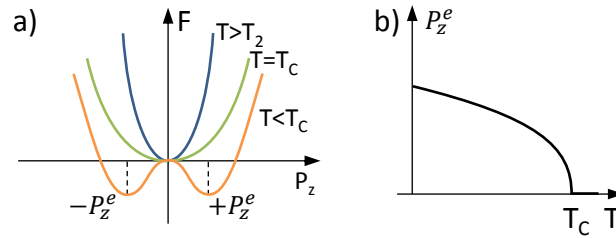


Abbildung 2.10: *Phasenübergang 2. Art: Freie Energie und Ordnungsparameter* (aus [58]) - Die freie Energie hat oberhalb von T_c ein einziges Minimum bei $P_z = 0$. Durch den Phasenübergang spaltet dieses Minimum in zwei (gleichberechtigte) Minima mit $P_z \neq 0$ auf und reduziert so die Symmetrie des Systems. Die Polarisation ist proportional zu $(T_c - T)^{1/2}$.

Symmetrieeigenschaften des Systems verknüpft ist, wird in diesem Fall durch den Ordnungsparameter repräsentiert. Auch (P_x, P_y) stellt als Matrix zusammengefasst, einen möglichen Ordnungsparameter dar. Dabei ist zu beachten, dass alle Ordnungsparameter das gleiche Symmetrieverhalten wie die übergeordnete Struktur zeigen. Damit sind die Matrizen eine Teilmenge der sog. irreduziblen Darstellung der Punktgruppe (4/mmm). Ein kontinuierlicher Phasenübergang wird also durch eine einzelne irreduzible Darstellung der übergeordneten Symmetriegruppe erzeugt.

Das Modell ist außerdem geeignet, weitere Größen wie Entropie, spezifische Wärme und dielektrische Suszeptibilität zu beschreiben (siehe Abbildung 2.11). Die Entropie $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P_z}$ zeigt keine Diskontinuität bei T_c , die spezifische Wärme $C_{E_z} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{E_z}$ durchläuft eine Diskontinuität bei T_c und die dielektrische Suszeptibilität $\chi = \lim_{E_z \rightarrow 0} \frac{\partial P_z}{\partial E_z}$ divergiert im Phasenübergang.

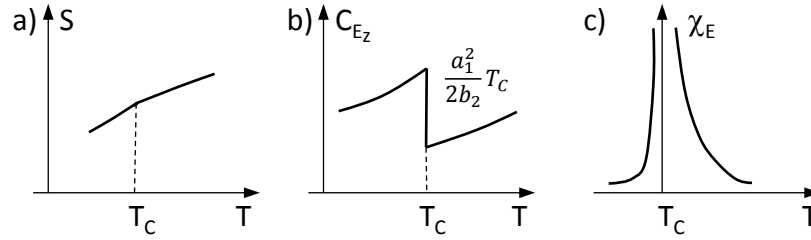


Abbildung 2.11: *Phasenübergang 2. Art: kritisches Verhalten* (aus [58]) - In einem Phasenübergang 2. Art zeigt die Entropie S keine Diskontinuität wohl aber die spezifische Wärme C_{Ez} . Gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz divergiert die dielektrische Suszeptibilität χ_E bei T_c .

2.3.2 Phasenübergang 1. Art

Das Verfahren für einen kontinuierlichen Phasenübergang lässt sich auch auf diskontinuierliche Phasenübergänge (Übergänge 1. Art) anwenden, sofern weiterhin eine Gruppen-Untergruppen Beziehung zwischen den Phasen besteht. Unter den gleichen Annahmen wie im letzten Abschnitt mit der Ausnahme, dass b_1 nun negativ ist, hat Gleichung 2.5 keinen stabilen Gleichgewichtszustand. Eine Entwicklung der freien Energie bis zur sechsten Ordnung

$$F(T, \mathbf{P}) = F_0(T) + a_1 P_z^2 + b_1 P_z^4 + c_1 P_z^6 \quad (2.9)$$

mit positivem c_1 führt auf folgende Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingung:

$$P_z (a_1 + 2b_1 P_z^2 + 3c_1 P_z^4) = 0, \quad a_1 + 6b_1 P_z^2 + 15c_1 P_z^4 \geq 0 \quad (2.10)$$

Dabei wurde wiederum willkürlich angenommen, dass die Polarisation in z -Richtung von null verschieden wird. Eine Polarisation in x - bzw. y -Richtung kann analog diskutiert werden. Wieder ist $P_z = 0$ in Phase I mit $T > T_2 = T_c + \frac{b_1^2}{3a_0 c_1}$. Bei T_2 setzt Phase II ein mit

$$P_z = \pm \left[\frac{-b_1 + (b_1^2 - 3a_0 c_1 (T - T_c))^{1/2}}{3c_1} \right]^{1/2} \quad \text{für } T \leq T_2 \quad (2.11)$$

als metastabiler Zustand: Im Graphen der freien Energie bilden sich sekundäre lokale Minima aus (Abbildung 2.12). Durch weiteres Kühlen stabilisieren sich diese Gleichgewichtspolarisationen, sodass Phase I bei $T_1 = T_c + \frac{b_1^2}{4a_0 c_1}$ metastabil und bei T_c schließlich instabil wird. Der beobachtete Übergang kann beliebig zwischen T_2 und T_c stattfinden, wobei der Übergang bei T_1 am wahrscheinlichsten ist. Der Temperaturbereich, in dem beide Phasen koexistieren können, ist auch verantwortlich für eine thermale Hysterese. Gleichung 2.11 impliziert außerdem einen Sprung der Polarisation um $\Delta P_z(T_1) = (-\frac{b_1}{6c_1})^{1/2}$. Auch die abgeleiteten Größen zeigen im Vergleich zum kontinuierlichen Übergang ein abweichendes Verhalten. So springt der Suszeptibilitätswert im Phasenübergang anstatt zu divergieren.

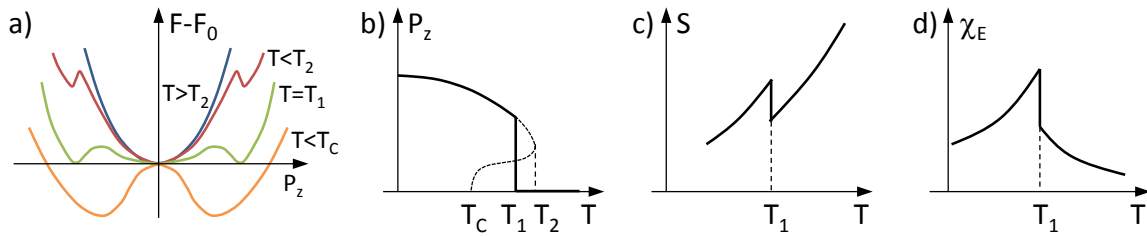


Abbildung 2.12: *Phasenübergang 1. Art* (aus [58]) - Die freie Energie weist im Bereich des Phasenübergangs zusätzliche Nebenminima auf, die eine Koexistenz beider Phasen in einem Temperaturbereich zwischen T_2 und T_c erlauben. Ein Sprung in der Entropie hat Auswirkungen auf die Suszeptibilität und andere abhängige Größen.

2.3.3 Berücksichtigung mehrerer Ordnungsparameter

Die bisherigen Phasenübergänge können durch einen einzigen irreduziblen Ordnungsparameter beschrieben werden. Es gibt aber auch Fälle, in denen mehrere Ordnungsparameter mit einbezogen werden müssen. Dabei unterscheidet man zwischen gleichzeitig und nacheinander auftretende Ordnungsparameter: 1.) Ein Phasenübergang 1. Art, der mit einem der Ordnungsparameter (z.B. P_z) assoziiert ist, zwingt einen weiteren Koeffizienten a_2 zu einem Vorzeichenwechsel im Übergang. Als Ergebnis erhält man nicht verschwindende Gleichgewichtswerte gleichermaßen für P_z und (P_x, P_y) und die Symmetrie in dieser Phase ergibt sich als Schnittmenge aus den Symmetrien der Ordnungsparameter. 2.) Es gibt eine Sequenz mehrerer Phasenübergänge 2. Art. Bei einem ersten Übergang wechselt z.B. a_1 das Vorzeichen und induziert so eine Polarisation P_z mit einer entsprechenden Symmetriereduzierung. Bei einem zweiten Übergang wechselt auch a_2 das Vorzeichen und induziert auf diese Weise eine Polarisation in der xy -Ebene. Die Symmetrie in dieser Phase ist wiederum durch die Symmetrien beider Ordnungsparameter gegeben, obwohl jeweils nur ein Ordnungsparameter am Phasenübergang beteiligt ist. Deshalb muss in der Tieftemperaturphase eine Kopplung zwischen den beiden Ordnungsparametern berücksichtigt werden. Diese Situation ist in einer Reihe von ferroisch bzw. multiferroisch geordneten Verbindungen realisiert.

Kapitel 3

Kobalttellurat

Dieses Kapitel ist dem untersuchten Material Kobalttellurat gewidmet. Es gehört zur Materialklasse der Tellurate, die Verbindungen mit sehr unterschiedlichen kristallographischen und magnetischen Eigenschaften beinhalten. Nach einer kurzen Beschreibung der Kristallstruktur und Herstellung von Kobalttellurat werden die Ergebnisse zur Analyse der magnetischen Eigenschaften vorgestellt. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse führt eine Diskussion im Rahmen der Landau-Theorie zu der Annahme, dass in diesem Material eine magnetisch induzierte Polarisierung möglich ist. Erste Pyrostrommessungen stützen diese Behauptung.

3.1 Kristallstruktur

Kobalttellurat mit der Nomenklatur Co_3TeO_6 gehört zur Materialklasse der Tellurate M_3TeO_6 , wobei M für Übergangmetalle der ersten Nebengruppe (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) steht. Verbindungen einer Materialklasse haben gewöhnlich ähnliche kristallographische Eigenschaften und häufig findet man mehrere Verbindungen innerhalb einer Materialklasse mit der gleichen Kristallstruktur. Z.B. ist die Kristallstruktur in der Materialfamilie der Seltenerd-manganite (RMnO_3) orthorhombisch für Seltenerdmetalle mit niedriger Ordnungszahl ($R = \text{La bis Tb}$) und hexagonal für die restlichen Verbindungen ($R = \text{Ho bis Lu}$) mit Ausnahme von DyMnO_3 , welches je nach Herstellungsprozedur beide Kristallstrukturen annehmen kann [60]. Die kristallographischen Eigenschaften der Tellurate variieren dagegen stark:

Mn_3TeO_6 [61] und Ni_3TeO_6 [62] kristallisieren in die rhombohedrische Raumgruppe $R\bar{3}$ bzw. $R3$ mit einer korundartigen Struktur von oktaedrisch angeordneten Mg-, Ni- und Te-Atomen, die die Al-Positionen ersetzen. Cu_3TeO_6 [63] kristallisiert in eine kubische Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit einer Bixbyit-artigen Struktur von kubisch dicht gepackten Sauerstoffatomen und oktaedrisch angeordneten Cu- und Te-Atomen. Die Kristallstruktur von Co_3TeO_6 war nicht vorhersagbar, da die Co^{II} -Atome sowohl in tetraedrischer als auch in oktaedrischer Anordnung vorkommen können (siehe zum Beispiel in $\text{Co}_6(\text{TeO}_3)_2(\text{TeO}_6)\text{Cl}_2$ [64]). Tatsächlich kristallisiert Co_3TeO_6 in einer Struktur, die

| M | Raumgruppe | a | b | c | β | (Te-O) |
|----|--------------|-------------|------------|-------------|-----------|--------|
| Mn | R $\bar{3}$ | 8,8673(10) | | 10,6729(12) | | 1,923 |
| Co | C2/c | 14,8167(18) | 8,8509(11) | 10,3631(14) | 94,90(1) | 1,932 |
| Ni | R3 | 5,1087(8) | | 13,767(2) | | 1,940 |
| Cu | Ia $\bar{3}$ | 9,5565(5) | | | | 1,921 |
| Zn | C2/c | 14,8898(8) | 8,801(1) | 10,3457(5) | 92,990(1) | 1,922 |

Tabelle 3.1: *Kristallstrukturdaten von ausgewählten Telluraten* aus [61] - Die Tellurate weisen sehr unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Die $\langle \text{Co-O} \rangle$ Bindungslänge variiert über einen vergleichsweise großen Bereich zwischen 1,97 Å und 2,93 Å. Die entsprechenden Bindungslängen in Ni_3TeO_6 (2,01-2,15 Å) und Mn_3TeO_6 (2,10-2,38 Å) unterscheiden sich deutlich weniger [61, 62, 66].

der Struktur der Lithiumzyolit-Familie, $\beta\text{-Li}_3\text{MF}_6$, entspricht (mit $M = \text{Al, Cr, Ga, Ti}$ und V). Co_3TeO_6 und Zn_3TeO_6 [65] gehören zu den ersten gefundenen Oxiden, die in diese Struktur kristallisieren [66].

Eine Charakterisierung der Kristallstruktur von Co_3TeO_6 kann in [66] nachgelesen werden. Das Material kristallisiert in ein monoklines System mit Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 14,8014(3)$ Å, $b = 8,8379(2)$ Å, $c = 10,3421(3)$ Å und dem monoklinen Winkel $\beta = 94,83(1)^\circ$. Parallel zu den Richtungen a , b und c werden in dieser Arbeit die Richtungen x , y und z des zugehörigen kartesischen Koordinatensystems verwendet, wobei dazu lediglich z gegenüber c leicht gedreht werden muss. Röntgenstrahlstreuexperimente [27] haben gezeigt, dass sich die Raumgruppe im untersuchten Temperaturbereich (2-300 K) nicht ändert. Abbildung 3.1 zeigt die Atomverteilung in der Einheitszelle. Die zwei kristallographisch verschiedenen Te^{VI} -Kationen besetzen oktaedrische Plätze so, dass die TeO_6 -Oktaeder nicht direkt miteinander verbunden sind. Vier der fünf kristallographisch verschiedenen Co^{II} -Kationen (Co1-Co4) nehmen oktaedrische Plätze ein, obwohl Co3 nur fünf Bindungen in einer quadratisch-pyramidalen Anordnung aufweist, da die Co3-O2 Bindung verlängert ist. Atom Co5 nimmt einen tetraedischen Platz ein. Die Te- und Co-Atome können als in Schichten angeordnet betrachtet werden. Die Co-Atome bilden eine pseudo-hexagonale Anordnung in [201] Richtung und die Te-Atome sind in den Kanälen angeordnet.¹ Die Sauerstoffatome sind annähernd dicht gepackt in einer gemischten hexagonal-kubischen hhchhc Sechsschichten Sequenz entlang [100]. Die c-Schichten enthalten die Atome O4, O8 und O9, während die h Schichten die übrigen der neun Sauerstoffatome enthalten.

In Abbildung 3.2 sind Magnetisierungskurven bei einem äußeren Magnetfeld von 2 T in verschiedenen Feldrichtungen sowie die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität dargestellt. Die Messungen der Magnetisierung wurden mit einem "Quantum Design MPMS XL SQUID magnetometer" durchgeführt, wobei die Probe sowohl mit (FC) als auch ohne (ZFC) Magnetfeld in die Phase heruntergekühlt wurde. Außerdem wurde mit einem "Quantum Design physical property measurement system" (PPMS)

¹Eine ähnliche Anordnung findet man in Cu_3TeO_6 [67].

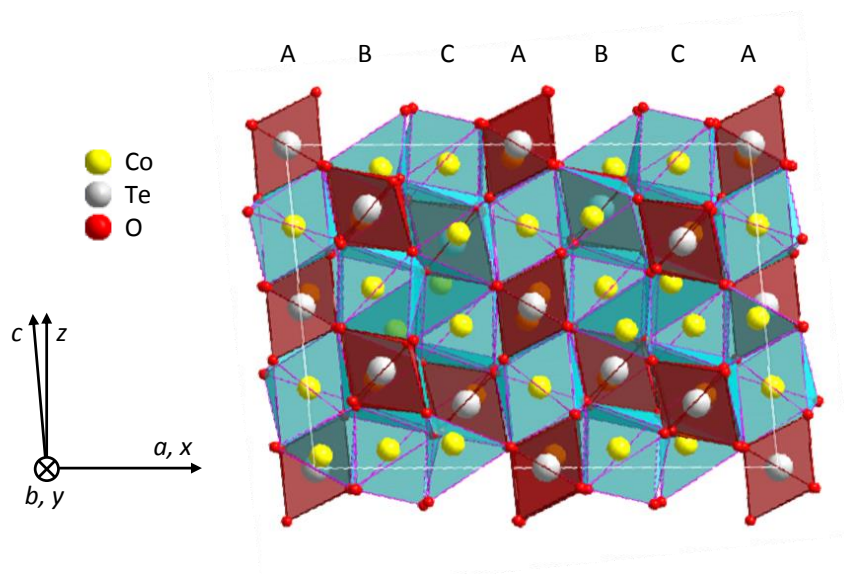


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von Co_3TeO_6 nach [27] - In der monoklinen Einheitszelle (Raumgruppe C2/c) sind ungewöhnlich viele Positionen mit Co^{II} -Kationen besetzt. Nachfolgend wird neben den monoklinen Kristallachsen a , b und c ein kartesisches Koordinatensystem mit den Achsen $x = a$, $y = b$ und z verwendet, wobei z um $4,8^\circ$ gegenüber c verdreht ist.

die Wärmekapazität (Relaxationsmethode) gemessen.

Die gemessene Magnetisierung bei einem Magnetfeld entlang der a - und c -Achse zeigt ein Maximum nahe bei 30 K und lässt eine antiferromagnetische Ordnung vermuten [20]. In beiden Fällen wird eine marginale Irreversibilität zwischen den FC- und ZFC-Kurven bei tiefen Temperaturen beobachtet. Für die Magnetisierung mit $H \parallel a$ beobachtet man in beiden Kurven knapp oberhalb von 30 K einen kleinen aber deutlichen Sprung unbekannter Natur. Mit $H \parallel c$ zeigt die Magnetisierung einen drastischen Abfall bei $T_N \approx 18$ K. Das Verhalten der Magnetisierung ist stark von der Richtung des externen Magnetfeldes abhängig.

Eine Curie-Weiss-Analyse der Hochtemperatur-Magnetisierungswerte ergab eine Weiss-Konstante von $\theta = -54$ K und ein effektives Bohrmagneton von $p = 4,69$. Die Werte von θ und p bestätigen die (antiferro)magnetische Wechselwirkung [68]. Weiterhin bestätigt eine Wärmekapazitätsmessung, dass sich in der Nähe von 26 K eine weitreichende (antiferromagnetische) Ordnung stabilisiert. Ein scharfer Ausschlag in der spezifischen Wärmekapazität bei 18 K markiert einen Phasenübergang 1. Ordnung. Beide Anomalien bei 26 K und 18 K sind bedeutsam im Ausdruck $(d(\chi T)/dT)$ mit der magnetischen Suszeptibilität ($\chi = M/H$). Der Term sollte für einen Antiferromagneten proportional zur magnetischen spezifischen Wärme sein [69, 70].

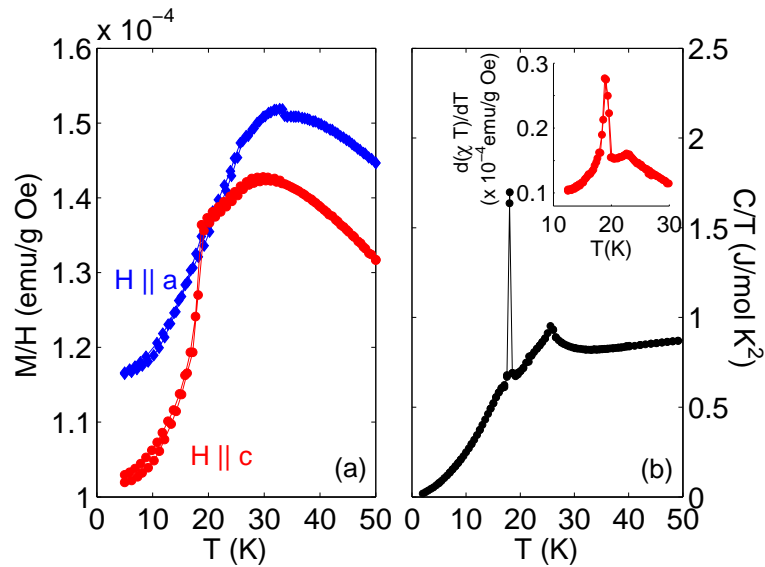


Abbildung 3.2: *Spezifische Wärmekapazität und Magnetisierung* [20] - In den Messungen sind zwei Phasenübergänge bei 26 K und 18 K deutlich zu erkennen. Es handelt sich jeweils um Phasenübergänge 1. Ordnung. Außerdem sind die Magnetisierungskurven stark von der Richtung des externen magnetischen Feldes abhängig. Da sich die Messwerte bezüglich Feldkühlen (FC) und Nullfeldkühlen (ZFC) nur geringfügig unterscheiden, wurde auf unterscheidbare Markierungen verzichtet.

Herstellung

Die Herstellung der Kristalle wird in [20] beschrieben. Co_3TeO_6 -Einkristalle werden durch chemische Transportreaktion gewachsen [71]. Eine Mischung aus CoO und TeO_3 (erhalten durch Erhitzen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. H_6TeO_6) im stöchiometrischen Verhältnis von 3:1 wird gründlich gemahlen und zusammen mit 10 mg PtCl_2 in einer Silikon-Ampulle platziert, die evakuiert, verschlossen, und einem Temperaturgradienten von 1098 K bis 1028 K ausgesetzt wird. Bei diesen Temperaturen spaltet PtCl_2 auf und gibt Cl_2 frei, welches als aktives Transportmittel dient. Nach fünf Tagen ist die Transportreaktion abgeschlossen und es haben sich dunkelblaue bis schwarze Kristalle von Co_3TeO_6 , meist mit einer prismatischen pinakoidalen Form und Kantenlängen bis max. 5 mm, im kühleren Teil der Ampulle gebildet. Mit einem D-8-Diffraktometer (Cu- $K\alpha$ -Strahl) wurde ein Pulver-Röntgendiagramm von gemahleneen Einkristallen erstellt und mit der Rietveld-Technik (Software FULLPROOF) analysiert. Alle getesteten Kristalle von Co_3TeO_6 waren rein und ohne eine nachweisbare Spur der ursprünglichen Substanzen. An 20 verschiedenen Körnern wurde die Kationenzusammensetzung durch Analyse der energiedispersiven Spektroskopie bestimmt. Die Kationverteilung in der Kobalt/Tellur-Bindung war 3:1. Durch Titration mit Iod konnte der Oxid-Gehalt von 5,98(2) bestätigt werden. Dieser Wert ist nahe dem gewünschten Wert. Auf Elektronenmikroskopiebildern wurden keine Kristalleinschlüsse gefunden.

3.2 Magnetische Ordnung

Die Familie der Tellurate ist reich an verschiedenen Kristallstrukturen. Ebenso vielfältig sind auch die magnetischen Ordnungen, die man in dieser Materialklasse findet: Ni_3TeO_6 ist unterhalb von 52 K ein kollinearer Antiferromagnet mit ferromagnetisch geordneten wabenförmigen Flächen [24]. Dagegen zeigt Mn_3TeO_6 eine komplexe inkommensurable Struktur, bestehend aus zwei verschiedenen magnetischen Mn-Ketten. Während ein Teil der Mn-Atome eine Spinschraube ausbildet, formen die restlichen Mn-Atome eine sinusoidale magnetische Anordnung [22]. Co_3TeO_6 bietet mit fünf unterschiedlichen Positionen für die magnetischen Co^{2+} -Kationen ungewöhnlich viele Möglichkeiten zur Bildung von magnetischen Ordnungen an.

Zur Entschlüsselung der magnetischen Struktur wurden Neutronenstreuexperimente an Keramiken und pulverisierten Einkristallen durchgeführt und ausgewertet [27]. Die monokline Kristallstruktur C2/c bleibt auch bei tiefen Temperaturen erhalten, wobei die Kristallstruktur bei 18 K vergleichsweise stark verzerrt wird [27]. Da Magnetisierungs- und Wärmekapazitätsmessungen auf mehrere magnetische Phasenübergänge unterhalb von 30 K hinweisen, wurden Neutronenstreuexperimente an Co_3TeO_6 bei verschiedenen Temperaturen in diesem Temperaturbereich durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Linien bei 40 K werden durch die Kristallstruktur erzeugt und sind im Wesentlichen temperaturunabhängig. Unterhalb von $T_N = 26$ K erscheinen zusätzliche, schwache Linien, die einer magnetischen Ordnung zuzuordnen sind. Eine Analyse der Linien ergibt einen inkommensurablen Wellenvektor $\mathbf{k}_1 = (0 \mid 0,485 \mid 0,055)$. Senkt man die Temperatur weiter ab, so werden die Linien schwächer und verschwinden schließlich bei ca. $T_1 = 21,3$ K. Neben den zu \mathbf{k}_1 zugehörigen Linien gibt es noch eine weitere Gruppe von Linien, die unterhalb von T_N auftreten und durchgängig bis unter 5 K zu finden sind. Der zugehörige Propagationsvektor lautet $\mathbf{k}_2 = (0 \mid 0 \mid 0)$ und ist kommensurabel. Die Linienpositionen unterstützen die Annahme, dass die magnetische Ordnung in dieser Phase antiferromagnetisch ist. Unterhalb von $T_2 = 17,4$ K setzt ein neuer Satz Linien ein, dessen Analyse auf einen kommensurablen Wellenvektor $\mathbf{k}_3 = (0 \mid \frac{1}{2} \mid \frac{1}{4})$ führt.

Es gibt also eine Sequenz von drei aufeinanderfolgenden, antiferromagnetischen Ordnungen (siehe Abbildung 3.4). In der ersten Phase zwischen T_N und T_1 ist die magnetische Ordnung inkommensurabel mit den Propagationsvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 . In der zweiten Phase zwischen T_1 und T_2 wird die antiferromagnetische Ordnung vollständig durch den Wellenvektor \mathbf{k}_2 beschrieben. Unterhalb von T_2 schließt sich eine dritte Phase an, in der die Verbindung eine kommensurable, antiferromagnetische Ordnung mit den Propagationsvektoren \mathbf{k}_2 und \mathbf{k}_3 hervorbringt. Es gibt nicht viele Materialien, für die zwei Propagationsvektoren zur Beschreibung einer magnetischen Ordnung notwendig sind. Aber da Co_3TeO_6 ungewöhnlich viele Co^{2+} -Kationen pro Einheitszelle enthält, bietet es insbesondere auch Möglichkeiten für ungewöhnliche Spinanordnungen.

Durch die verschiedenen Positionen der Co^{2+} -Ionen, die in der niedrigsymmetrischen Struktur (C2/c) von Co_3TeO_6 beteiligt sind, erweist sich das Netzwerk der Austauschwechselwirkungen als sehr komplex. Die beobachteten, magnetischen Phasenübergänge

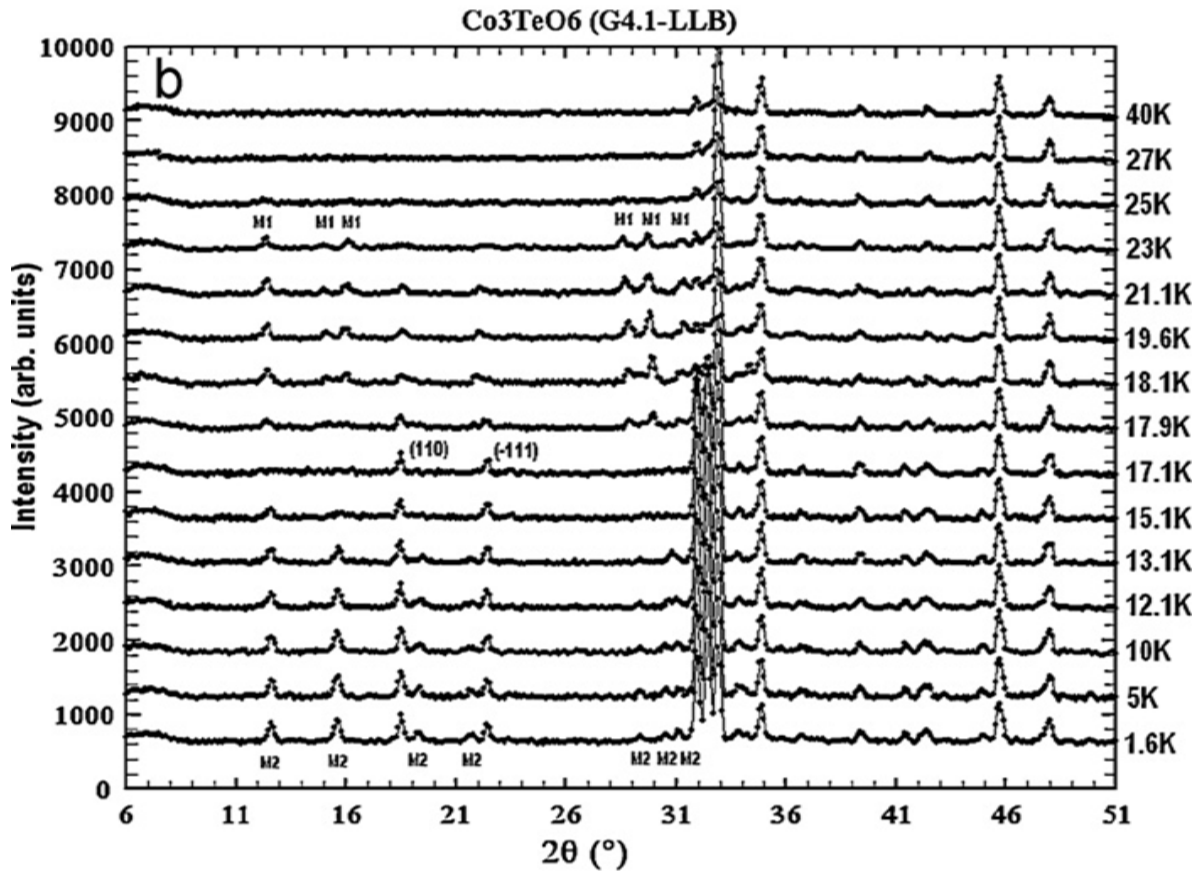


Abbildung 3.3: *Temperaturabhängige Neutronenstreuexperimente* [27] - Für jede Temperatur lassen sich die gemessenen Linien einem Propagationsvektor für die vorhandene magnetische Ordnung zuordnen. In Co_3TeO_6 lassen sich drei unterschiedliche Wellenvektoren bestimmen, die teilweise gleichzeitig innerhalb einer Phase auftreten. Durch die Messung wird deutlich, dass Co_3TeO_6 eine Sequenz von drei verschiedenen magnetischen Phasen durchläuft.

können als Hinweis auf konkurrierende magnetische Wechselwirkungen gedeutet werden [27]. Daher ist es schwierig, mit den vorhandenen Informationen die Anordnung der einzelnen Spins in den drei Phasen genauer zu bestimmen. Eine detailliertere Beschreibung der magnetischen Ordnung bezüglich des Wellenvektors \mathbf{k}_1 ist den Autoren in [27] mit den vorhandenen Informationen in Kombination mit der inkommensurablen Natur der Ordnung und einer Vielzahl der beteiligten Spins nicht möglich. Für \mathbf{k}_2 (in Phase II) werden die Beobachtungen am besten durch eine kollineare, antiferromagnetische Ordnung - wie in Abbildung 3.5 dargestellt - beschrieben. Die Ordnung ist kommensurabel und die magnetische Einheitszelle stimmt mit der kristallographischen Einheitszelle überein. Gruppentheoretische und symmetriebasierte Überlegungen ergeben für die zu \mathbf{k}_3 zugehörige magnetische Ordnung zahlreiche verschiedene, mögliche Spinanordnungen, wobei durch Vergleich mit den Messergebnissen eine Vielzahl von Möglichkeiten ausgeschlossen werden konnte. Schließlich wird in [27] eine antiferromagnetische Ordnung

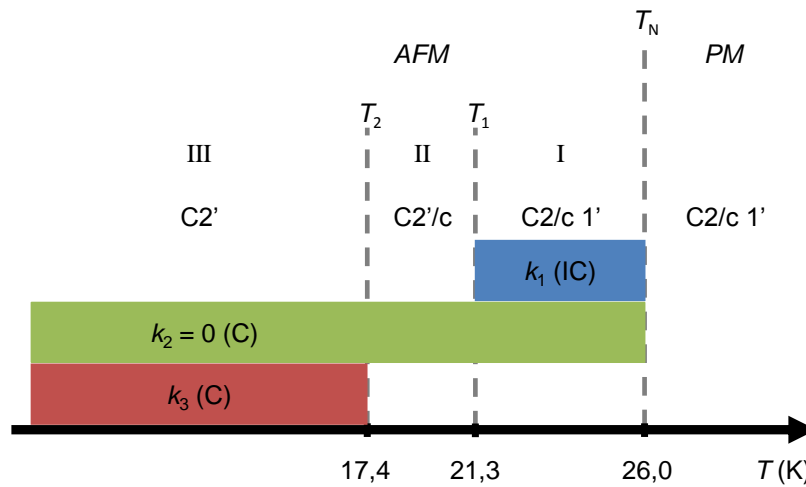


Abbildung 3.4: Phasendiagramm für Co_3TeO_6 [20] - Co_3TeO_6 durchläuft unterhalb eines Phasenübergangs 1. Ordnung bei $T_N = 26$ K eine Sequenz von drei antiferromagnetischen Ordnungen. Die Tieftemperaturphase zeichnet sich durch einen sehr deutlichen Phasenübergang 1. Ordnung aus. Der Übergang geht mit einer Änderung der Punktsymmetrie der magnetischen Ordnung von $2'/m$ nach $2'$ einher, wobei die zweizählige Symmetrieachse b ist. Zur Beschreibung der kommensurablen magnetischen Ordnung sind zwei Propagationsvektoren notwendig.

vorgeschlagen, deren magnetische Spins keine Beiträge in Richtung a haben und sich perfekt antiferromagnetisch kompensieren (Abbildung 3.5). Die Anordnung kann als sinusoidal beschrieben werden.

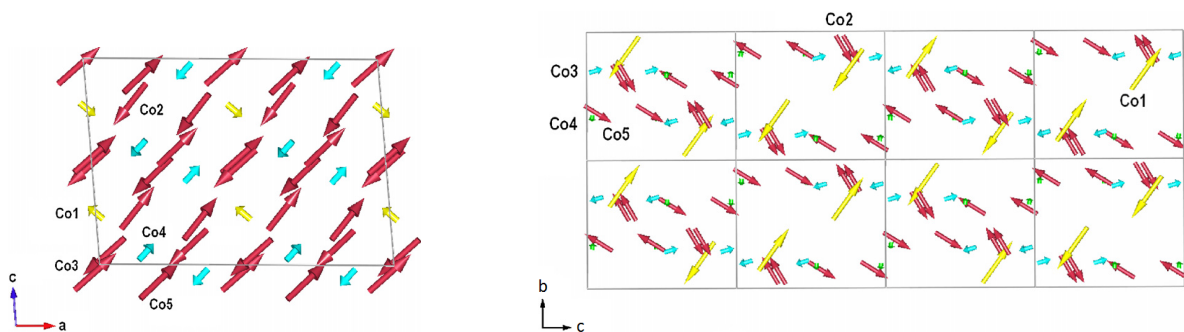


Abbildung 3.5: Mögliche Spinanordnung zu \mathbf{k}_2 (links) und \mathbf{k}_3 (rechts) aus [27] - Die magnetische Ordnung in Phase II wird vollständig durch \mathbf{k}_2 beschrieben. In Phase III werden beide Wellenvektoren beobachtet. Deshalb lässt sich die tatsächliche magnetische Ordnung (vermutlich) als Kombination der beiden abgebildeten Spinordnungen beschreiben, wobei die Zuordnung der einzelnen Co-Ionen nicht bekannt ist. Zur besseren Übersicht ist im rechten Bild nur eine Auswahl der Spins in der Einheitszelle dargestellt.

Während in Phase II ist die magnetische Ordnung durch die Ordnung, die zu \mathbf{k}_2 gehört, bestimmt wird, wird in Phase III die magnetische Ordnung durch zwei Wellenvektoren beschrieben. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Co-Positionen zu den Wellenvektoren und damit zu einer der beiden magnetischen Unterstrukturen ist bisher nicht möglich. Da die magnetische Ordnung in der Tieftemperaturphase nicht vollständig beschrieben werden kann, ist eine Diskussion hinsichtlich der Existenz einer magnetfeldinduzierten Polarisierung kaum möglich (vergleiche hierzu Abschnitt 2.2.2).

3.3 Landau-Theorie

Die Landau-Theorie bietet einen weiteren Zugang zu den magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Co_3TeO_6 , ohne die magnetische Ordnung vollständig beschreiben zu müssen. Diese rein phänomenologische Beschreibung setzt allerdings die Kenntnis über die Symmetrie der Kristallstruktur bzw. der magnetischen Ordnung und der zugehörigen Propagationsvektoren voraus. Die Diskussion der Eigenschaften von Co_3TeO_6 im Rahmen der Landau-Theorie basiert auf [72].

3.3.1 Phase I

In Phase I erscheint eine inkommensurable magnetische Ordnung, die durch zwei Propagationsvektoren $\mathbf{k}_1 = (0 \mid 0,480 \mid 0,055)$ und $\mathbf{k}_2 = (0 \mid 0 \mid 0)$ beschrieben wird. Der Ordnungsparameter $\eta_1(\mathbf{k}_1)$, der den Übergang 1. Art bei $T_N = 26$ K bedingt, ist ein vierkomponentiger Ordnungsparameter mit den Komponenten $\eta_1 = \rho_1 e^{i\phi_1}$, $\eta_1^* = \rho_1 e^{-i\phi_1}$, $\eta_2 = \rho_2 e^{i\phi_2}$ und $\eta_2^* = \rho_2 e^{-i\phi_2}$. Dieser Ordnungsparameter verhält sich unter Symmetrioperationen genauso wie eine irreduzible Darstellung $\tau_1(\mathbf{k}_1)$ der paramagnetischen Raumgruppe $C2/c\ 1'$ (siehe Tabelle 3.2). Die Ermittlung dieser Darstellung ist im Anhang A.1 skizziert. Mit Hilfe der Matrizen können nun die Invarianten bestimmt werden. Das sind diejenigen Kompositionen mit dem Ordnungsparameter, die invariant gegenüber den relevanten Symmetrioperationen sind. Angegeben sind die Invarianten, die den Ordnungsparameter bis zur vierten Ordnung enthalten.

$$\begin{aligned} I_1 &= \eta_1 \eta_1^* + \eta_1^* \eta_1 + \eta_2 \eta_2^* + \eta_2^* \eta_2 &= \rho_1^2 + \rho_2^2 \\ I_2 &= (\eta_1 \eta_1^*)^2 + (\eta_1^* \eta_1)^2 + (\eta_2 \eta_2^*)^2 + (\eta_2^* \eta_2)^2 &= \rho_1^4 + \rho_2^4 \\ I_3 &= \eta_1 \eta_1^* \eta_2 \eta_2^* &= \rho_1^2 \rho_2^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Die Landau'sche freie Energie kann mit Hilfe der Invarianten wie folgt formuliert werden:

$$F_1 = \frac{\alpha_1}{2} (\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{\beta_1}{4} (\rho_1^4 + \rho_2^4) + \frac{\beta_2}{2} (\rho_1^2 \rho_2^2) \quad (3.2)$$

Durch Minimierung von F_1 nach ρ_1 und ρ_2 erhält man zwei stabile Gleichgewichtszustände mit $\rho_1 \neq 0$ und $\rho_2 = 0$ oder mit $\rho_1 = \pm \rho_2$. Weil die Phasen der Ordnungsparameter (ϕ_1, ϕ_2) nicht in die Gleichgewichtsbedingungen eingehen und die magnetische Struktur in Phase I inkommensurabel ist, kann nach [73] gefolgert werden, dass die

| $\tau_1(\mathbf{k}_1)$ | $\{C_1 000\}$ | $\{I 000\}$ | $\{U_y 00\frac{c}{2}\}$ | $\{m_y 00\frac{c}{2}\}$ |
|------------------------|--|--|--|--|
| η_1 | $\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \epsilon_1^* & \\ & & & \epsilon_1 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} & 1 & & \\ & & 1 & \\ 1 & & & \\ & 1 & & \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} & & & 1 \\ & & 1 & \\ & \epsilon_1^* & & \\ \epsilon_1 & & & \end{bmatrix}$ |
| η_1^* | | | | |
| η_2 | | | | |
| η_2^* | | | | |
| | T (Zeitumkehr) | $\vec{t}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0\right)$ | $\vec{t}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, 0\right)$ | $\vec{t}_1 = (0, 0, c)$ |
| | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \epsilon_2 & & & \\ & \epsilon_2^* & & \\ & & \epsilon_2 & \\ & & & \epsilon_2^* \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \epsilon_2^* & & & \\ & \epsilon_2 & & \\ & & \epsilon_2 & \\ & & & \epsilon_2^* \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} \epsilon_2 & & & \\ & \epsilon_2^* & & \\ & & \epsilon_2^* & \\ & & & \epsilon_2 \end{bmatrix}$ |

Tabelle 3.2: Irreduzible Darstellung $\tau_1(\mathbf{k}_1)$ - Der den Übergang bewirkende Ordnungsparameter $\eta_1(\mathbf{k}_1)$ transformiert unter den Symmetrieeoperatoren in der gleichen Weise wie die irreduzible Darstellung der paramagnetischen Raumgruppe $C2/c$ 1' mit $\epsilon_1 = \exp(ik_1^z c)$ und $\epsilon_2 = \exp\left(ik_1^y \frac{b}{2}\right)$.

Punktgruppe in Phase I die gleiche Punktgruppe wie in der paramagnetischen Phase ($2/m$ 1') sein muss.

Eine vollständige Beschreibung in Phase I erfordert die Berücksichtigung eines zweiten Ordnungsparameters, der mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_2 assoziiert ist, und seine Kopplung mit dem Ordnungsparameter $\eta_1(\mathbf{k}_1)$. Die Einbeziehung hat allerdings keinen Einfluss auf die Inkommensurabilität oder die Punktgruppe der Ordnung in Phase I.

Ausgehend von einer paramagnetischen Phase treten beide Ordnungsparameter durch den gleichen Phasenübergang auf. Nach Abschnitt 2.3.3 ist dies möglich, wenn einer der Ordnungsparameter einen Übergang induziert und gleichzeitig das Auftreten des zweiten Ordnungsparameters triggert. Nach [74, 75] ist dieser Übergang notwendigerweise ein Übergang 1. Art und stimmt damit mit der Beobachtung eines schwach diskontinuierlichen Übergangs überein.

3.3.2 Phase II

Bei T_1 , einem kontinuierlichen Phasenübergang, vereinfacht sich die magnetische Ordnung und kann in Phase II mit einem einzigen Propagationsvektor $\mathbf{k}_2 = (0 | 0 | 0)$ beschrieben werden. Unter diesen Bedingungen sind vier verschiedene, eindimensionale irreduzible Darstellungen Γ_1 bis Γ_4 möglich [76], die jeweils eine bestimmte magnetische Punktgruppe induzieren (vergleiche Tabelle 3.3). Aus den Neutronenstreuexperimenten in [27] kann man eindeutig Symmetrie $C2'/c$ ableiten, die mit Γ_4 assoziiert ist. Mit dem Ordnungsparameter ζ , der sich unter Symmetrieeoperationen wie Γ_4 verhält, lautet die freie Energie:

$$F_2(\zeta) = \frac{\alpha_2}{2}\zeta^2 + \frac{\lambda_1}{4}\zeta^4 \quad (3.3)$$

| | C_1 | I | U_y | m_y | T | Symmetrie |
|------------|-------|-----|-------|-------|-----|----------------------|
| Γ_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | $\Rightarrow C2/c$ |
| Γ_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | $\Rightarrow C2'/c'$ |
| Γ_3 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | $\Rightarrow C2/c'$ |
| Γ_4 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | $\Rightarrow C2'/c$ |

Tabelle 3.3: Irreduzible Darstellungen $\Gamma_i(\mathbf{k}_2)$ - In Phase II sind aufgrund der Kristallsymmetrie $2/m\ 1'$ und des Wellenvektors $\mathbf{k}_2 = (0 \mid 0 \mid 0)$ vier unterschiedliche Repräsentanten des zugehörigen Ordnungsparameters ζ möglich. Experimentelle Beobachtungen weisen auf eine Realisierung von Γ_4 in Co_3TeO_6 hin.

Hierbei ist berücksichtigt, dass es sich bei T_1 um einen Übergang 2. Art handelt und deshalb eine Entwicklung bis zur 4. Ordnung genügt. Die Minimierung nach ζ führt über die Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial F_2}{\partial \zeta} = \alpha_2 \zeta + \lambda_1 \zeta^3 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 F_2}{(\partial \zeta)^2} = \alpha_2 + 3\lambda_1 \zeta^2 > 0 \quad (3.4)$$

auf den folgenden Ausdruck für ζ :

$$\zeta = \pm \sqrt{-\frac{\alpha_2}{\lambda_1}} = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0(T_1 - T)}{\lambda_1}} \quad \text{mit} \quad \alpha_2 = \alpha_0(T - T_1) < 0, \lambda_1 > 0 \quad (3.5)$$

Sofern Phase II in Bezug auf den Ordnungsparameter ζ als unabhängig von Phase I betrachtet werden kann, zeigt ζ einen für einen kontinuierlichen Übergang typischen temperaturabhängigen Verlauf $\propto (T_1 - T)^{1/2}$.

3.3.3 Phase III

Durch einen Phasenübergang bei $T_2 = 18\text{K}$ ändert sich die magnetische Ordnung nochmals und wird nun zusätzlich zu \mathbf{k}_2 durch einen kommensurablen Wellenvektor $\mathbf{k}_3 = (0 \mid \frac{1}{2} \mid \frac{1}{4})$ beschrieben. Man kann annehmen, dass der mit \mathbf{k}_2 assoziierte Ordnungsparameter ζ , der in Phase II bereits aktiv ist, in Phase III temperaturunabhängig ist. Der zweite Ordnungsparameter wird wiederum durch eine vierkomponentige irreduzible Darstellung $\tau_2(\mathbf{k}_3)$ der kristallinen Punktgruppe repräsentiert. Da \mathbf{k}_3 abgesehen von den Beträgen das gleiche Aussehen wie \mathbf{k}_1 hat, kann die irreduzible Darstellung aus Phase I übernommen werden. Wenn man in ϵ_1 und ϵ_2 aus Tabelle 3.2 den Vektor $\mathbf{k} = (0 \mid \frac{2\pi}{2b} \mid \frac{2\pi}{4c})$ einsetzt, dann erhält man $\epsilon_1 = i$ und $\epsilon_2 = i$. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick darüber, wie die Ordnungsparameter η und ζ unter den relevanten Symmetrioperationen transformieren.

Analog zu den Berechnungen in Phase I erhält man wiederum die Invarianten $I_1 = \rho_1^2 + \rho_2^2$, $I_2 = \rho_1^4 + \rho_2^4$ und $I_3 = \rho_1^2 \rho_2^2$. Zusätzlich findet man aber zwei weitere Invarianten

| | C_1 | I | U_y | m_y | T | t_1 | t_2 | t_3 |
|------------|------------|--------------|------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| η_1 | η_1 | η_1^* | η_2 | η_2^* | $-\eta_1$ | $i\eta_1$ | $-i\eta_1$ | $i\eta_1$ |
| η_1^* | η_1^* | η_1 | η_2^* | η_2 | $-\eta_1^*$ | $-i\eta_1^*$ | $i\eta_1^*$ | $-i\eta_1^*$ |
| η_2 | η_2 | $-i\eta_2^*$ | η_1 | $-i\eta_1^*$ | $-\eta_2$ | $i\eta_2$ | $i\eta_2$ | $-i\eta_2$ |
| η_2^* | η_2^* | $i\eta_2$ | η_1^* | $i\eta_1$ | $-\eta_2^*$ | $-i\eta_2^*$ | $-i\eta_2^*$ | $i\eta_2^*$ |
| ζ | ζ | $-\zeta$ | $-\zeta$ | ζ | $-\zeta$ | ζ | ζ | ζ |

Tabelle 3.4: *Symmetrieverhalten der Ordnungsparameter in Phase III* - Auch in Phase III verhalten sich die beiden Ordnungsparameter $\eta_2(\mathbf{k}_3)$ und ζ wie die zugehörigen irreduziblen Darstellungen. Durch Produktbildung können Ausdrücke (sog. Invariante) gebildet werden, die gegenüber allen angegebenen Symmetrieoperationen invariant sind.

vierter Ordnung:

$$I_4 = \eta_1^4 + \eta_1^{*4} + \eta_2^4 + \eta_2^{*4} = \rho_1^4 \cos 4\theta_1 + \rho_2^4 \cos 4\theta_2 \quad (3.6)$$

$$I_5 = \eta_1^2 \eta_2^2 - \eta_1^{*2} \eta_2^{*2} = \rho_1^2 \rho_2^2 \sin 2(\theta_1 + \theta_2) \quad (3.7)$$

Diese Invarianten sind im Vergleich zu Phase I durch die Kommensurabilität von \mathbf{k}_3 möglich und werden deshalb auch Lock-in-Invarianten genannt. Damit lautet der mit $\eta_2(\mathbf{k}_3)$ assoziierte Beitrag zur freien Energie (entwickelt bis zur vierten Ordnung):

$$F_3 = \frac{\alpha_1}{2} (\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{\beta_1}{4} (\rho_1^4 + \rho_2^4) + \frac{\beta_2}{2} (\rho_1^2 \rho_2^2) + \frac{\beta_3}{4} (\rho_1^4 \cos 4\theta_1 + \rho_2^4 \cos 4\theta_2) + \frac{\beta_4}{2} \rho_1^2 \rho_2^2 \sin 2(\theta_1 + \theta_2) \quad (3.8)$$

Die vollständige Beschreibung der freien Energie berücksichtigt nicht nur die Beiträge der einzelnen Ordnungsparameter (F_2 und F_3) sondern auch die Kopplung der beiden Ordnungsparameter.

$$F_T = F_3(\rho_1, \rho_2, \theta_1, \theta_2) + F_2(\zeta) - \frac{\delta}{2} \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) \quad (3.9)$$

Minimierung von F_T unter Variation von ρ_i und θ_i erlaubt sieben mögliche stabile Zustände (vergleiche Tabelle 3.5). Die Ergebnisse aus Neutronenstreuexperimenten, die einen Multiplikationswert von 16 und eine Symmetrie von $C2'$ vorgeben [27], werden ausschließlich durch Lösung vier korrekt beschrieben. Für Phase III werden also ab hier die Gleichgewichtsbedingungen $\zeta \neq 0$, $\rho_1 = \rho_2 = \rho_e \neq 0$ und $\theta_1 = \theta_2 = \theta_e$ verwendet.

Wiederum sind am Phasenübergang T_2 zwei Ordnungsparameter entsprechend den zwei unterschiedlichen Wellenvektoren beteiligt. Deshalb ist der Übergang nach [74] zwingend diskontinuierlich. Holakovsky [75] schlägt einen Triggermechanismus vor, in dem ein Ordnungsparameter (ζ) das Erscheinen des zweiten Ordnungsparameters $\eta_2(\mathbf{k}_3)$ triggert. Laut [72] wird unter Einbeziehung einer Invariante sechster Ordnung ($\frac{\gamma}{6}(\rho_1^2 + \rho_2^2)^3$) in die freie Energie Phase II im Vergleich zu Phase III instabil, falls die Bedingungen

| (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|-----|-------------|--|--|-----|--------------------|
| 1 | $P\bar{1}'$ | $\rho_2 = 0, \theta_1 = 0$ | | 4 | $(0, 1/2, 0)$ |
| 2 | $P\bar{1}'$ | $\rho_2 = 0, \theta_1 = \pi/4$ | $\left\{ \begin{array}{l} (-1, 0, 0) \\ (1/2, 3/2, 1) \\ (1/2, 1/2, -1) \end{array} \right.$ | 4 | $(1/4, 3/4, 0)$ |
| 3 | P1 | $\rho_2 = 0$ | | 4 | $(0, 0, 0)$ |
| 4 | $C2'$ | $\rho_2 = \rho_1, \theta_1 = \theta_2$ | $\left\{ \begin{array}{l} (0, 0, 4) \\ (0, 2, 0) \\ (-1, 0, 0) \end{array} \right.$ | 16 | $(0, 5/8, 5/4)$ |
| 5 | $P\bar{1}'$ | $\rho_2 \neq 0, \theta_1 = 0, \theta_2 = -\pi/4$ | | 8 | $(0, 1/2, 0)$ |
| 6 | $P\bar{1}'$ | $\rho_2 \neq 0, \theta_1 = \pi/2, \theta_2 = -\pi/4$ | $\left\{ \begin{array}{l} (0, 2, 0) \\ (1, 0, 0) \\ (0, 1, -2) \end{array} \right.$ | 8 | $(1/4, 1/4, -1/2)$ |
| 7 | P1 | $\rho_2 \neq 0$ | | 8 | $(0, 0, 0)$ |

Tabelle 3.5: *Minimierung der freien Energie in Phase III* aus [58] - Es gibt sieben (a) mögliche stabile Gleichgewichtszustände in der Tieftemperaturphase, wobei in allen Fällen $\zeta \neq 0$ und $\rho_1 \neq 0$ gilt. Experimentelle Beobachtungen zeigen Übereinstimmungen ausschließlich mit der vierten Lösung. (b) magnetische Raumgruppe, (c) einschränkende Bedingungen, (d) Basistranslationen der monoklinen Einheitszelle, (e) Multiplizität des Volumens der Einheitszelle, (f) Ursprung der magnetischen Einheitszelle.

$\delta > (\frac{\lambda_1}{2} |\beta_1 + \beta_2|)^{1/2}$ und $\lambda_1 - \frac{4\delta^2}{|\beta_1 + \beta_2|} < -4(\frac{\alpha_2\gamma}{3})^{1/2}$ erfüllt sind.² Da ζ in Phase III konstant ist, ist der Symmetrie brechende Prozess durch $\eta_2(\mathbf{k}_3)$ bedingt. Weil der Übergang sehr ausgeprägte Diskontinuitäten bezüglich der Gitterkonstanten und eine sehr scharfe Anomalie in der spezifischen Wärme zeigt [20, 27, 77], ist die Kopplung zwischen den Ordnungsparametern sehr ausgeprägt. Die Kopplung, ausgedrückt durch eine große Kopplungskonstante δ , führt vermutlich zu einer nicht unwesentlichen Verschiebung der Phasenübergangstemperatur zu höheren Temperaturen.

Die reduzierte Symmetrie in der Tieftemperaturphase ist polar und erlaubt somit eine spontane ferroelektrische Polarisierung. Zudem ist mit den Gleichgewichtsbedingungen auch ein ferromagnetischer Beitrag zur antiferromagnetischen Ordnung möglich. Zur Ermittlung dieser Beiträge werden die Polarisierung P bzw. die Magnetisierung M in die Bestimmung der Invarianten einbezogen. In Anhang A.2 wird die Ermittlung der relevanten Invarianten beschrieben.

Während die Einbeziehung von P_y zu einer zusätzlichen Invariante führt, ist dies bei

²Die zweite Bedingung konnte ich nicht bestätigen (vergleiche hierzu Abschnitt A.3).

P_x und P_z nicht der Fall. Der polarisationsabhängige Beitrag zur freien Energie lautet:

$$F_P = \frac{P_y^2}{2\epsilon_{yy}^0} - \nu_y P_y \zeta^2 \rho_e^4 \cos 4\theta_e \quad (3.10)$$

Aus der Minimierung von F_P folgt eine spontane Polarisation in y -Richtung:

$$P_y = \nu_y \epsilon_{yy}^0 \zeta^2 \rho_e^4 \cos 4\theta_e \quad (3.11)$$

Co_3TeO_6 kann also eine spontane Polarisation ausschließlich in y -Richtung und unterhalb von T_2 ausbilden. Da ζ in Phase III konstant ist, ist das Verhalten der Polarisation wesentlich durch ρ_e^4 gegeben. P steigt zunächst sprunghaft an und wächst danach proportional zu $\approx (T_2 - T)$ weiter an. Die Temperaturabhängigkeit weicht von [72] ab und resultiert von einem in Abschnitt A.3 ermittelten Ausdruck für ρ_e . Analog lässt sich die Magnetisierung bestimmen, wobei es keine invarianten Beiträge gibt, die M_y enthalten. Dagegen führen die Invarianten $M_u \zeta \rho_e^4 \cos 4\theta_e$ (mit $u \in \{x, z\}$) zu einer Magnetisierung in der xz -Ebene.

$$F_{M_u} = \frac{M_u^2}{2\chi_{uu}^0} + \mu_u M_u \zeta \rho_e^4 \cos 4\theta_e \quad (3.12)$$

Die Minimierung nach M_u liefert:

$$M_u = -\chi_{uu}^0 \mu_u \zeta \rho_e^4 \cos 4\theta_e \quad (3.13)$$

Da für die Magnetisierung und die Polarisation die gleiche Abhängigkeit von ρ_e besteht, ist ein ähnliches Temperaturverhalten zu erwarten.

3.3.4 Einfluss von externen Feldern

Im Allgemeinen kann man eine Magnetisierung oder Polarisation mit externen elektrischen oder magnetischen Feldern beeinflussen oder erzeugen. Im Rahmen der Landau-Theorie können auch diese Effekte phänomenologisch erfasst werden. Die zusätzliche Berücksichtigung eines Magnetfeldes führt zu den Invarianten $H_u M_u \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)$ und $H_y M_y \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)$, die zur freien Energie beitragen.

$$F_{M1} = \mu_u H_u M_u \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{M_u^2}{2\chi_{uu}^0} \quad (3.14)$$

$$F_{M2} = \mu_y H_y M_y \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{M_y^2}{2\chi_{yy}^0} \quad (3.15)$$

Die magnetfeldabhängige Magnetisierung erhält man nun aus der Minimierung von $F_{M1} - H_u M_u$ nach M_u bzw. $F_{M2} - H_y M_y$ nach M_y .

$$\Delta M_u = H_u \chi_{uu}^0 (1 - \mu_u \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \quad (3.16)$$

$$M_y = H_y \chi_{yy}^0 (1 - \mu_y \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \quad (3.17)$$

Ein Magnetfeld ändert nicht nur die Magnetisierung, sondern verschiebt auch die Übergangstemperatur T_2 . Dazu kann man folgende Überlegungen anstellen: In die totale freie Energie $F_{total} = F_T + F_M - H_u M_u - H_y M_y$ setzt man die berechneten Magnetisierungen aus den Gleichungen 3.13 sowie 3.16 und 3.17 ein und minimiert nach ρ_1 (bzw. ρ_2).

$$\rho_1 \left[\alpha_3 + \delta_1 \zeta^2 + H_u^2 \zeta^2 4 \chi_{uu}^0 \mu_u + \dots \text{höhere Ordnungen von } \rho_1 \right] = 0 \quad (3.18)$$

Der Koeffizient von ρ_1 geht linear in T_2 ein. Wenn man T_2 um den zusätzlichen, zu H_u^2 proportionalen Term ergänzt, bleibt Gleichung 3.18 gültig.

$$T_2(H_u) = T_2 - \frac{4}{a_3} \chi_{uu}^0 \mu_u \zeta^2 H_u^2 \quad (3.19)$$

$$T_2(H_y) = T_2 - \frac{4}{a_3} \chi_{yy}^0 \mu_y \zeta^2 H_y^2 \quad (3.20)$$

Die Temperatur T_2 ändert sich quadratisch mit einem externen Magnetfeld. Ein Vergleich mit der paramagnetischen Phase zeigt, dass χ_{ii}^0 positiv ist. Deshalb entscheidet das Vorzeichen von μ_i darüber, ob die Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren oder niedrigeren Temperaturen hin erfolgt.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung magnetoelektrischer Effekte, sofern sie erlaubt und vorzufinden sind. Im Falle von Co_3TeO_6 führt eine Diskussion möglicher Wechselwirkungen im Rahmen der Landau-Theorie auf verschiedene magnetoelektrische und inverse magnetoelektrische Effekte. Durch Berücksichtigung von Invarianten, die Kompositionen aus Magnetfeld, Polarisation und den Ordnungsparametern bilden, folgt durch Minimierung der freien Energie eine magnetfeldabhängige Polarisation bzw. eine Änderung der vorhandenen spontanen Polarisation. Es sind nicht nur in Phase III magnetoelektrische Kopplungen erlaubt sondern auch in Phase II.

$$\begin{array}{ll} \text{Phase III} & \text{Phase II} \\ P_u \cong \zeta H_y \rho_e^2 & P_u \cong \zeta H_y \end{array} \quad (3.21)$$

$$\Delta P_y \cong \zeta H_u \rho_e^2 \quad \Delta P_y \cong \zeta H_u \quad (3.22)$$

Ebenso lässt sich in den Phasen II und III eine Magnetisierung durch ein elektrisches Feld induzieren.

$$\begin{array}{ll} \text{Phase III} & \text{Phase II} \\ \Delta M_u \cong \zeta E_y \rho_e^2 & \Delta M_u \cong \zeta E_y \end{array} \quad (3.23)$$

$$M_y \cong \zeta E_u \rho_e^2 \quad M_y \cong \zeta E_u \quad (3.24)$$

Die Temperaturabhängigkeiten in Phase III sind (abweichend von [72]) sämtlich durch $\rho_e^2 \propto (T_2 - T)^{1/2}$ gegeben. In Phase II ist $\zeta \propto (T_1 - T)^{1/2}$ die einzige temperaturabhängige Größe.

3.4 Magnetoelektrische Effekte

Die Diskussion der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Co_3TeO_6 im Rahmen der Landau-Theorie führt zu dem Ergebnis, dass eine spontane Polarisation in der Tieftemperaturphase existieren könnte und verschiedene (inverse) magnetoelektrische Effekte möglich sind. Zur Überprüfung dieser Vorhersagen wurden verschiedene Magnetisierungs- und pyroelektrische Messungen mit magnetischen Feldern bis zu 14 T in einem PPMS vorgenommen [20]. Um die magnetoelektrische Antwort zu prüfen, wurden dünne Scheiben (ca. $200\ \mu\text{m}$) mit einer Orientierung senkrecht zur (310)-Achse und zur c -Achse aus Co_3TeO_6 hergestellt. Im Experiment wurden diese mit einem elektrischen Feld von ca. $0,5\ \text{kV/mm}$ gepolt und im PPMS bei 50 K beginnend heruntergekühlt. Die elektrische Polarisation wurde aus der Integration des pyroelektrischen Stroms (gemessen mit einem Elektrometer (Keithley 6517A)) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

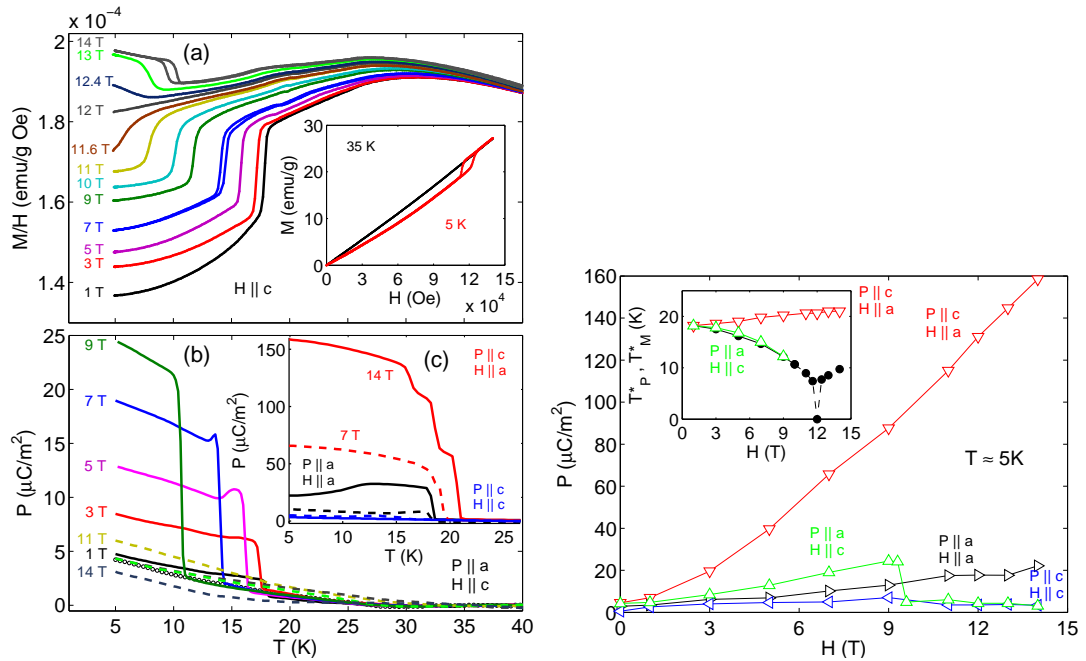


Abbildung 3.6: *Pyrostrommessungen im Magnetfeld* aus [20] - Sowohl Magnetisierungskurven als auch Pyrostrommessungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Ausrichtung und Stärke des externen magnetischen Feldes. Insbesondere die Koinzidenz der Übergangstemperaturen lässt auf eine magnetisch induzierte Polarisation schließen.

Magnetisierungsmessungen für im Feld gekühlte und in c -Richtung orientierte Proben zeigen einen sprunghaften Abfall in der Magnetisierung. Dieser Abfall liegt bei kleinen Magnetfeldern bei etwa 18 K und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen, wenn das Magnetfeld erhöht wird. Für magnetische Felder größer als 11 T wird hingegen ein Sprung zu höheren Werten beobachtet. Die Umordnung der Magnetisierung bei tiefen

Temperaturen wird auch in der Darstellung der Magnetisierung gegen das Magnetfeld deutlich.

Bei 5 K kann eine mögliche spontane Polarisation zu näherungsweise $\leq 5 \mu\text{C}/\text{m}^2$ abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt nahe an der Auflösungsgrenze des experimentellen Aufbaus. Wird nun ein magnetisches Feld angelegt, so werden relativ große Polarisationswerte unterhalb von 21 K induziert. Die Magnetfeld (mit $H \parallel c$) induzierte Polarisation in [310]-Richtung erreicht bei 5 K und 9 T einen Wert von etwa $25 \mu\text{C}/\text{m}^2$. Dabei verschiebt sich die Eintrittstemperatur für die Polarisation in gleicher Weise zu niedrigeren Temperaturen wie bei der Magnetisierung. Wird das Magnetfeld weiter erhöht, so bricht die Polarisation (völlig) zusammen.

Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetfeldinduzierten Polarisation für verschiedene Magnetfeldrichtungen und Polarisationsrichtungen bei 7 T und 14 T gemessen. Für die Messanordnung $P \parallel c, H \parallel [310]$ wird die Polarisation mit steigendem Magnetfeld immer größer und erreicht bei 14 T sogar ca. $160 \mu\text{C}/\text{m}^2$. Auch bei dieser Messanordnung sind die Eintrittstemperatur der Polarisation und die Sprungtemperatur in der Magnetisierungskurve identisch.

Die elektrische Polarisation ist also hinsichtlich der feldabhängigen Phasenübergangstemperatur und der Feldorientierungen eng mit dem Verhalten der Magnetisierung verknüpft. Deshalb ist es naheliegend anzunehmen, dass die Polarisation magnetisch induziert ist. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, gibt es für solche magnetoelektrischen Effekte einschränkende Bedingungen. Ein Magnetfeld in b -Richtung kann ausschließlich eine Polarisation in der ac -Ebene erzeugen, während eine Polarisation in b -Richtung durch ein Magnetfeld in der ac -Ebene induziert werden könnte. Leider handelt es sich in der in [20] verwendeten a -Richtung um die [310]-Richtung und enthält somit Richtungsbeiträge in a - und b -Richtung, so dass die Vorhersagen der Landau-Theorie nicht eindeutig bestätigt werden können. Immerhin stehen die Messergebnisse nicht im Widerspruch zum Modell: Z.B. lässt sich ein Magnetfeld in [310]-Richtung in einen Beitrag in a -Richtung und einen Beitrag in b -Richtung zerlegen. Eine Polarisation in c -Richtung wird dann durch den Magnetfeldbeitrag in b -Richtung erklärt, während der Magnetfeldbeitrag in a -Richtung keine Auswirkung auf P_c haben sollte.

Zusammenfassung

Co_3TeO_6 durchläuft unterhalb von 26 K drei verschiedene antiferromagnetische Ordnungen. Dies beginnt mit einer inkommensurablen, magnetischen Struktur, die mit den Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 beschrieben werden kann, und deren genaue Spinordnung nicht weiter bekannt ist. Die Punktgruppe der magnetischen Ordnung ist $2/m$ und damit identisch mit der Punktgruppe der Kristallstruktur. Es ist aus theoretischen Überlegungen heraus keine spontane (oder induzierte) Polarisation in dieser Phase zu erwarten.

Bei ca. $T_1 = 21,3 \text{ K}$ wechselt die magnetische Ordnung durch einen Phasenübergang 2. Ordnung in eine kollineare, antiferromagnetische Ordnung, die durch einen Propagationsvektor $\mathbf{k}_2 = (0 \mid 0 \mid 0)$ beschrieben werden kann. Da die Punktgruppe $2/m$

unverändert inversionssymmetrisch ist, ist auch in dieser Phase keine spontane Polarisation zu erwarten. Dagegen ist eine magnetfeldinduzierte Polarisation entsprechend der Landau-Theorie erlaubt. Bisherige Pyrostrommessungen weisen allerdings nicht auf einen solchen Effekt hin.

Bei $T_2 = 18$ K durchläuft Co_3TeO_6 einen weiteren Phasenübergang 1. Ordnung. Anders als bei T_N zeigt die (spezifische) Wärmekapazität bei diesem Übergang eine sehr scharfe, ausgeprägte Anomalie und das Kristallgitter wird vergleichsweise stark verzerrt. Auch in den Magnetisierungskurven ist diese Temperatur (zumindest für $H \parallel c$) deutlich markiert. Die magnetische Struktur wird in der Tieftemperaturphase wiederum durch zwei Wellenvektoren \mathbf{k}_2 und \mathbf{k}_3 beschrieben, die aber im Gegensatz zu Phase I beide komensurabel sind. Die Spinanordnung passend für die jeweiligen Wellenvektoren konnte zwar ermittelt werden, die tatsächliche magnetische Ordnung ist aber nicht bekannt, da eine Zuordnung der einzelnen Co-Positionen zu den Wellenvektoren nicht möglich war. Eine Analyse der Neutronenstreuexperimente in Kombination mit der Diskussion im Rahmen der Landau-Theorie belegt eine Reduzierung der Symmetrie in der Tieftemperaturphase auf 2'. Dies ermöglicht sowohl einen schwachen ferromagnetischen Beitrag als auch die Existenz einer spontanen Polarisation. Eine spontane Polarisation in dieser Phase konnte allerdings bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Durch Anlegen von geeigneten magnetischen Feldern kann die Phasenübergangstemperatur manipuliert und eine vergleichsweise große Polarisation magnetisch induziert werden.

Kapitel 4

Experimentelle Techniken

Co_3TeO_6 zeigt eine Sequenz von komplexen magnetischen Ordnungen. Außerdem tritt in der Tieftemperaturphase eine spontane oder zumindest magnetisch induzierte Polarisation auf. Zur (gleichzeitigen) Untersuchung verschiedenartiger Ordnungen bietet sich besonders die nichtlineare Optik als Messmethode an, da sie grundsätzlich sowohl magnetische und als auch elektrische Eigenschaften des Materials sichtbar machen kann [50, 78–81]. Im Folgenden wird die Erzeugung der zweiten Harmonischen als nichtlinearer optischer Prozess eingeführt und wesentliche Zusammenhänge zu ferroelektrischen und magnetischen Ordnungen skizziert. Anschließend wird der experimentelle Aufbau zur Realisierung der Messmethode beschrieben.

4.1 Nichtlineare Optik

In der klassischen Optik geht man von einer linearen Wechselwirkung zwischen Licht und Materie aus. Demnach erzeugt ein einfallendes Lichtfeld $\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$ mit der Frequenz ω ein elektrisches Dipolmoment $\tilde{\mathbf{P}}(\omega)$ im Material:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \hat{\chi}^{(1)} \tilde{\mathbf{E}} \quad (4.1)$$

In dieser Gleichung ist ϵ_0 die Permittivität und der Tensor $\hat{\chi}^{(1)}$ die lineare Suszeptibilität. Mit der Entwicklung des ersten Lasers 1960 durch Maiman [82, 83] war es erstmals möglich, ein Lichtfeld von erheblich größerer Stärke (Größenordnung 10^6 - 10^7 V/m) zu erzeugen. Für solche starken Lichtfelder genügt der lineare Zusammenhang in Gleichung 4.1 nicht mehr, um die Wechselwirkung mit Materie zu beschreiben. Die nötigen Korrekturterme können durch eine Taylorreihenentwicklung von $\tilde{\mathbf{P}}(\omega)$ nach dem elektrischen Lichtfeld $\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$ hergeleitet werden [84–86]:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \underbrace{\epsilon_0 \hat{\chi}^{(1)} \tilde{\mathbf{E}}}_{\tilde{\mathbf{P}}^L} + \underbrace{\epsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} + \epsilon_0 \hat{\chi}^{(3)} \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} \tilde{\mathbf{E}} + \dots}_{\tilde{\mathbf{P}}^{NL}} \quad (4.2)$$

Gleichung 4.2 ist somit eine Erweiterung von Gleichung 4.1. Die Suszeptibilitäten $\hat{\chi}^{(n)}$ (Tensoren mit Rang n) geben jeweils die Kopplung zwischen den Lichtfeldern und dem

induzierten elektrischen Dipolmoment an. Die von Null verschiedenen Komponenten ergeben sich nach dem Prinzip von Neumann [87] aus der Symmetrie des angeregten Festkörpers. Der Betrag hängt im Allgemeinen von der Frequenz ω der Lichtwelle ab.

4.1.1 Erzeugung der zweiten Harmonischen

Die Beiträge des Suszeptibilitätstensors skalieren mit dem Quadrat der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2/(2hc\epsilon_0) \approx 1/137$, wodurch gewöhnlich der nichtlineare Beitrag niedrigster Ordnung führend in \mathbf{P}^{NL} ist [86]. Deshalb genügt es, sich bei der Beschreibung der nichtlinearen Effekte auf diese führenden Beiträge zu beschränken. Wenn das einfallende Lichtfeld eine monochromatische ebene Welle ist, dann kann man die Frequenzabhängigkeit des Lichtfeldes wie folgt beschreiben:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\omega, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i\omega t} \quad (4.3)$$

Damit ist die Polarisation 2. Ordnung $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\omega, t) \propto e^{i2\omega t}$ abhängig von der doppelten Frequenz 2ω . Der zugrunde liegende physikalische Prozess wird Erzeugung der zweiten Harmonischen oder kurz SHG (engl: Second Harmonic Generation) genannt [85]. Die Erzeugung des elektrischen Dipols lässt sich nun unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit wie folgt beschreiben, wobei die Anregung und Antwort durch den nichtlinearen Suszeptibilitätstensor $\hat{\chi}^{\text{ED}}$ miteinander verknüpft sind:

$$\text{Elektrischer Dipol: } \tilde{P}_i(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{\text{ED}} \tilde{E}_j(\omega) \tilde{E}_k(\omega) \quad (4.4)$$

In dieser Gleichung kennzeichnen j und k die Polarisationsrichtungen der eingestrahnten Lichtfelder E_j und E_k , während der Index i die Richtung der induzierten Oszillation des elektrischen Dipols angibt und damit der Polarisationsrichtung des emittierten Lichtfelds P_i angibt.

Neben diesem elektrischen Dipolbeitrag gibt es weitere führende, nichtlineare Multipolbeiträge, die einen nennenswerten Anteil zum emittierten SHG-Licht beitragen können. Dazu gehören das magnetische Dipolmoment und das elektrische Quadrupolmoment:

$$\text{Magnetischer Dipol: } \tilde{M}_i(2\omega) = \frac{c}{\epsilon_0 n(\omega)} \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{\text{MD}} \tilde{E}_j(\omega) \tilde{E}_k(\omega) \quad (4.5)$$

$$\text{Elektrischer Quadrupol: } Q_{ij}(2\omega) = \frac{\epsilon_0 c}{2i\omega n(\omega)} \sum_{k,l=1}^3 \chi_{ijkl}^{\text{EQ}} \tilde{E}_k(\omega) \tilde{E}_l(\omega) \quad (4.6)$$

In diesen Gleichungen bezeichnet $n(\omega)$ den frequenzabhängigen Brechungsindex. Analog zur elektrischen Suszeptibilität werden die Tensoren $\hat{\chi}^{\text{MD}}$ und $\hat{\chi}^{\text{EQ}}$ Suszeptibilitäten genannt. Die beschriebenen Möglichkeiten, frequenzverdoppeltes Licht zu erzeugen, können im Quellterm \mathbf{S} zusammengefasst werden [80, 84]:

$$\mathbf{S} = \mu_0 \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^2} + \mu_0 \left(\nabla \times \frac{\partial \tilde{\mathbf{M}}}{\partial t} \right) - \mu_0 \left(\nabla \frac{\partial^2 \hat{Q}}{\partial t^2} \right) \quad (4.7)$$

Gewöhnlich ist das Signal durch die Erzeugung eines elektrischen Dipols um den Faktor $\lambda/(2\pi a) \approx 100$ stärker als durch die beiden anderen Varianten, wobei λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist und a die Gitterkonstante des Kristalls [80]. Aus dem Quellterm kann man schließlich die Intensität der emittierten Lichtwelle ermitteln [85].

$$I_{SHG} \propto |\mathbf{S}|^2 \propto |I_{fund}|^2 \quad (4.8)$$

Abbildung 4.1 stellt schematisch den SHG-Prozess dar. In dem Material werden simultan zwei Photonen der Frequenz ω absorbiert (rote Pfeile), wodurch eine elektrische Dipol-Oszillation mit doppelter Frequenz induziert wird und das System in einen angeregten Zustand übergeht. Beim Übergang zurück in den Grundzustand wird ein einziges Photon mit der gesamten aufgenommenen Energie und somit mit der doppelten Frequenz emittiert (blauer Pfeil). Mit der Darstellung verschiedener Quellterme wird Rechnung getragen, dass das SHG-Signal unterschiedliche Ursachen, wie z.B. eine ferroische Ordnung oder die Kristallstruktur, haben kann. Diese unterschiedlichen Ursachen können jeweils ein eigenes SHG-Signal erzeugen, die dann miteinander interferieren können.

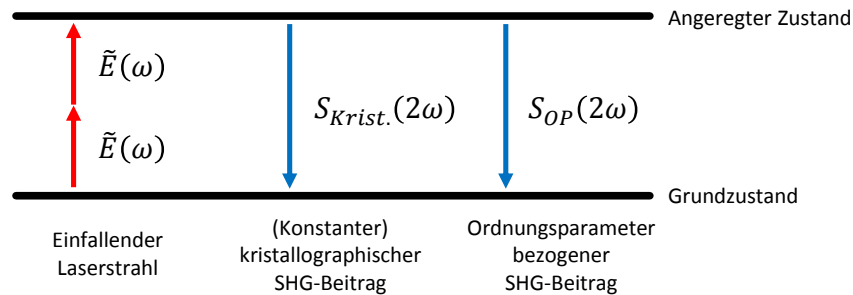


Abbildung 4.1: *Erzeugung der zweiten Harmonischen* - Es werden simultan zwei Photonen eines einfallenden Lichtfeldes absorbiert und ein Photon mit doppelter Frequenz abgegeben. Dieser nichtlineare Prozess kann an die Kristallstruktur oder die ferroischen Ordnungen gebunden sein.

4.1.2 SHG und Symmetrie

Die durch die Frequenzverdopplung erzeugten Multipolmomente $\tilde{\mathbf{P}}$, $\tilde{\mathbf{M}}$ und $\hat{\mathbf{Q}}$ hängen alle direkt von den zugehörigen nicht linearen Suszeptibilitäten ab und werden durch die Tensoren eindeutig festgelegt. Da diese Suszeptibilitäten wiederum viele physikalische Eigenschaften des Materials - insbesondere die Symmetrieeigenschaften - wiedergeben, hat die Symmetrie des Systems direkten Einfluss darauf, welche SHG-Beiträge von Null verschieden sind. Die Tatsache, dass sich jede Symmetrie, die aus der Punktsymmetrie Gruppe des Kristalls hervorgeht, in jeder physikalischen Eigenschaft des Kristalls zeigt, wird als Neumann-Prinzip bezeichnet [87]. Aus diesem Prinzip folgt, dass sich der Suszeptibilitätstensor unter Symmetrioperationen genauso verhalten muss, wie der

Kristall oder die SHG-erzeugende Ordnung. Auf diese Weise kann man die nicht verschwindenden Tensorbeiträge bestimmen. Grundsätzlich können Tensoren hinsichtlich ihres Verhaltens unter Symmetrieoperationen, insbesondere Rauminversion und Zeitumkehr, unterschieden werden.

Rauminversion

Ein Tensor $\hat{\chi}^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ mit Rang n verhält sich unter der Paritätsoperation Rauminversion I , die das Vorzeichen jeder Raumkoordinate wechselt ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), wie folgt:

$$I\hat{\chi}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} + (-1)^n \hat{\chi}^{(n)}(-\mathbf{r}, t) & \text{polarer Tensor} \\ - (-1)^n \hat{\chi}^{(n)}(-\mathbf{r}, t) & \text{axialer Tensor} \end{cases} \quad (4.9)$$

Die Tensoren lassen sich abhängig von der Wirkung des Paritätsoperators I in polare und axiale Tensoren unterscheiden. Da sich die Suszeptibilitäten unter den Symmetrieoperationen genauso wie der Kristall verhalten, müssen in zentrosymmetrischen Kristallen die Suszeptibilitäten invariant gegenüber einer Rauminversion sein: $I\hat{\chi} = \hat{\chi}$. Die Umsetzung dieser Bedingung fordert, dass in zentrosymmetrischen Systemen alle polaren Tensoren mit ungeradem Rang und alle axialen Tensoren mit geradem Rang identisch Null sind.

Der Suszeptibilitätstensor legt als Kopplungsgröße fest, welche SHG-Beiträge erlaubt sind. Die Induzierung eines elektrischen Dipolmoments ist in zentrosymmetrischen Kristallen nicht möglich, da die zugehörige Suszeptibilität ein polarer Tensor mit ungeradem Rang ist. Dagegen ist die magnetische Suszeptibilität ein axialer Tensor mit gleichem Rang, für den nicht verschwindende Beiträge erlaubt sind. Ebenfalls erlaubte Beiträge gibt es für das elektrische Quadrupolmoment, für das die Suszeptibilität durch einen polaren Tensor vierten Ranges beschrieben werden kann.

Zeitumkehr

Auch bezüglich der Zeitumkehroperation T ($t \rightarrow -t$) kann man zwei Arten von Tensoren unterscheiden. Sie werden i- bzw. c-Tensoren genannt.

$$T\hat{\chi}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} + \hat{\chi}^{(n)}(\mathbf{r}, -t) & \text{i-Tensor} \\ - \hat{\chi}^{(n)}(\mathbf{r}, -t) & \text{c-Tensor} \end{cases} \quad (4.10)$$

Kristallstrukturen und ferroelektrische Ordnungen sind invariant gegenüber der Zeitumkehroperation. Deshalb werden diese Systeme ausschließlich durch i-Tensoren beschrieben. Dagegen brechen magnetische Ordnungen diese Zeitumkehrinvarianz. Nur ein c-Tensor spiegelt die Symmetrieeigenschaften einer magnetischen Ordnung wider.

4.1.3 SHG und Ordnungsparameter

Die Fähigkeit einer ferroischen Ordnung, zu einem SHG-Signal beizutragen, wird jeweils durch einen eigenen Suszeptibilitätstensor ausgedrückt, der die Symmetrie der zugrundeliegenden Ordnung widerspiegelt. Die ferroische Ordnung wiederum wird durch Ordnungsparameter beschrieben. Im Folgenden soll kurz beschrieben werden, in welcher Weise die SHG-Suszeptibilität mit den Ordnungsparametern zusammenhängt.

Unter Anwendung einer generalisierten Ginzburg-Landau-Theorie [88] kann man zeigen, dass alle nicht verschwindenden Beiträge von $\chi(T < T_c)$ in der geordneten Phase aus der Symmetrie der Suszeptibilitätstensoren $\chi(T > T_c)$ in der Hochtemperaturphase und der Symmetrie der Ordnungsparameter-Tensoren η abgeleitet werden können. Der Zusammenhang lautet:

$$\chi(T < T_c) = \chi_0(T > T_c) + \chi_1(T > T_c)\eta + \chi_2(T > T_c)\eta\eta + \dots \quad (4.11)$$

In dieser Gleichung sind die Tensoren $\chi_i(T > T_c)$ durch die Symmetrie des Kristalls in der Hochtemperaturphase oberhalb von T_c festgelegt und ändern sich nicht durch den Phasenübergang. Die Suszeptibilität $\chi(T < T_c)$ ändert sich aber mit der Temperatur aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters. Zumindest für Phasenübergänge 2. Art sind die Beträge des Ordnungsparameters in der Nähe des Phasenübergangs klein, so dass man quadratische Beiträge in Gleichung 4.11 in der Nähe des Phasenübergangs vernachlässigen kann. Damit verhält sich die Suszeptibilität proportional zum Ordnungsparameter.

Häufig weisen Materialien mehrere Phasenübergänge auf. Seien nun T_1 und T_2 zwei Phasenübergangstemperaturen und η_1 und η_2 die zugehörigen Ordnungsparameter, die jeweils unterhalb der Phasenübergangstemperatur in Erscheinung treten. Die Suszeptibilität in der Tieftemperaturphase hängt in der Nähe des Übergangs wie folgt von beiden Ordnungsparametern ab:

$$\begin{aligned} \chi(T < T_2) &= \chi_0(T > T_2) + \chi_1(T > T_2)\eta_2 \\ &= \chi_{00}(T > T_1) + \chi_{01}(T > T_1)\eta_1 + \chi_{10}(T > T_1)\eta_2 + \chi_{11}(T > T_1)\eta_1\eta_2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

4.2 Experimenteller Aufbau

Nachdem im letzten Abschnitt einige grundlegende Prinzipien zur Erzeugung der zweiten Harmonischen dargelegt wurden, widmet sich dieser Abschnitt der Realisierung einer systematischen Erfassung der erzeugten SHG-Signale. Sämtliche SHG-Messungen wurden mit demselben experimentellen Aufbau durchgeführt, der im Folgenden beschrieben wird. Ergänzend wird dann auf einige Variationen eingegangen.

Probenpräparation

Für die SHG-Experimente wurden aus den Kobalttellurat-Kristallen Proben mit einer Ausdehnung von ca. 1-1,5 mm und einer Dicke von etwa 50 μm hergestellt und anschlie-

ßend beidseitig mit einer wasserbasierten Silikatschwemme (Syton) poliert. Während der Umriss der Schnitte durch die Geometrie des Rohkristalls gegeben ist, konnte mit der gewählten Dicke sichergestellt werden, dass die Probe nicht zu viel Laserlicht absorbiert. Die Oberflächen wurden jeweils senkrecht zu einer kristallographischen Hauptachse ausgerichtet, wobei die Lage der Kristallachsen mit der Röntgenanalyse nach Laue [89] bestimmt wurde. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Rohkristalle teilweise ein- oder mehrfach verzwillingt sind. Für diese Arbeit wurden aber letztlich nur nicht verzwilligte Schnitte verwendet.

4.2.1 Spektroskopie

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt. Als Lichtquelle wird ein Laserstrahl eines Nd:YAG-Lasers vom Typ INFINITY der Firma Coherent (mit einer Wellenlänge von 355 nm, einer Pulslänge von 3 ns und einer Pulsfrequenz von 0,1-100 Hz) benutzt, der einen optisch parametrischen Oszillator (OPO) mit dem Namen NORMA der Firma GWU-Lasertechnik pumpt. Auf diese Weise erhält man eine hinreichend hohe Lichtfeldstärke, welche zur Erzeugung nachweisbarer nichtlinear optischer Prozesse notwendig ist. Da die Suszeptibilitäten im Allgemeinen von der Frequenz abhängig sind, ist es sinnvoll, ein frequenzabhängiges Spektrum aufnehmen zu können. Durch Verwendung des OPO stehen beliebige Laserwellenlängen zwischen 400 nm und 3000 nm zur Verfügung. Diesem Bereich entspricht ein Energiebereich für den Fundamentalstrahl von 0,4 eV bis 3,1 eV, sodass SHG-Licht im Bereich zwischen 0,8 eV und 6,2 eV erzeugt werden kann. Dieser Bereich deckt weitestgehend die üblichen Resonanzbereiche für Materialien ab.

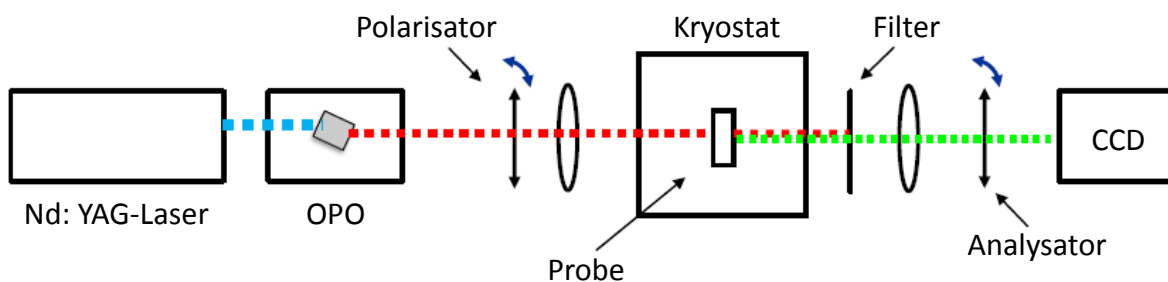


Abbildung 4.2: *Schema des experimentellen Aufbaus* - Ein Laserstrahl mit einstellbarer Wellenlänge, Polarisation und Intensität durchstrahlt die Probe, die in einem Kryostaten gekühlt wird und ggf. externen magnetischen und/oder elektrischen Feldern ausgesetzt ist. Nach der Erzeugung der zweiten Harmonischen in der Probe wird der Fundamentalstrahl herausgefiltert und das verbleibende SHG-Signal analysiert.

Mit geeigneten Linsen und Filtern kann das Strahlprofil und die Strahlintensität am Ort der Probe genau eingestellt werden. Mit dem Durchgang des Laserstrahls durch die Probe entsteht frequenzverdoppeltes Licht (das SHG-Signal). Der immer noch in-

tensive Fundamentalstrahl wird nach dem Durchgang durch die Probe mit weiteren Filtern geblockt. Das verbleibende SHG-Signal wird mit einem gewöhnlichen Objektiv auf eine mittels Flüssigstickstoff gekühlte CCD-Kamera (Photometrics CE 200 A) abgebildet und detektiert. Für Spektroskopie genügt eine Belichtungszeit des CCD-Chips von wenigen Sekunden. Dabei wird die Kamera in einem Modus betrieben, in dem die Information kumuliert ausgelesen werden. Auf diese Weise erreicht man erheblich bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse.

Von besonderem Interesse ist es, dass gemessene SHG-Signal einzelnen Beiträgen χ_{ijk} des Suszeptibilitätstensors zuzuweisen. Auf diese Weise kann man unter günstigen Umständen Rückschlüsse auf die Symmetrie und damit auf das verursachende System ziehen. Mit einer Kombination aus einem Glan-Taylor-Prisma und einem drehbaren Polarisator (realisiert durch eine $\lambda/2$ -Platte) kann man die Polarisation des linear polarisierten Fundamentalstrahls beliebig bezüglich der Probe einstellen. Eine Ausrichtung der Polarisation entlang der Hauptachsen des Kristalls entspricht einer Auswahl von Tensorkomponenten mit festen Indizes j und k . Mit dem Analysator (Glan-Taylor-Prisma) schließlich wird eine Polarisationsrichtung des SHG-Signals ausgewählt und damit i festgelegt.

Der gesamte Strahlengang von der Probe bis zur Detektionseinheit ist gegen unerwünschtes Licht abgeschirmt. Das beinhaltet insbesondere im Vorfeld erzeugtes SHG-Licht durch optische Komponenten (z.B. Polarisator) und sonstige Lichtquellen im Labor.

Um ein Spektrum normieren zu können, kann optional vor und/oder nach der Probe ein kleiner Teil des Fundamentalstrahls ausgekoppelt werden und mit Photodioden die relative Intensität gemessen werden.

Temperaturabhängige Messungen

Für die Untersuchung von Kobalttellurat in den verschiedenen magnetischen Phasen benötigt man Probertemperaturen von ungefähr 26 K bis unterhalb von 18 K. Dazu wird die Probe in einen He⁴-Verdampfungskryostaten (Janis SVT-400 für Messungen ohne Magnetfeld) eingebaut. Im Kryostat können mit einem computergesteuerten Temperaturkontroller (LakeShore, Modell 331) statische Temperaturen zwischen 1,7 K und 300 K oder sich kontinuierlich ändernde Temperaturen eingestellt werden. Die Genauigkeit der Temperatur liegt bei ca. $\pm 0,1$ K. Die Probe selbst wird durch vorbeiströmendes Heliumgas gekühlt.

Für magnetfeldabhängige Messungen wurde ein Spectromag 4000-8 Kryostat (Magnetfeldkryostat) der Firma Oxford Instruments benutzt. Der Kryostat verwendet den gleichen Kühlmechanismus und ist wie der Kryostat von Janis mit Quarzfenstern ausgestattet. Der Magnetfeldkryostat ist mit einem split-pair, supraleitenden Magnet ausgestattet, der am Ort der Probe ein Magnetfeld von bis zu ± 8 T erzeugt. Der Magnetfeldkryostat kann so im Laserstrahl positioniert werden, dass das Magnetfeld entweder senkrecht oder parallel zur Laserstrahlrichtung ausgerichtet ist.

Externe Felder

Co_3TeO_6 zeigt deutliche Reaktionen auf externe magnetische und/oder elektrische Felder, die in dieser Arbeit systematisch untersucht werden. Die Verwendung des Magnetkryostaten ermöglicht, ein gewünschtes Magnetfeld computergesteuert am Ort der Probe anzulegen. Für einige Messungen im Magnetfeld wurde ein Halter verwendet, der eine beliebige Rotation der Probe (senkrecht zum Laserstrahl) erlaubt.

Zur Realisierung eines elektrischen Feldes wird die Probe zwischen zwei nichtmagnetische Elektroden positioniert. Die Elektroden haben polierte Oberflächen um Spannungsspitzen zu vermeiden und sind so geformt, dass das Feld zwischen den Elektroden möglichst homogen ist [50]. Der Abstand der Elektroden ist flexibel einstellbar und beträgt ca. 4-5 mm. Mit Potentialunterschieden zwischen den Elektroden von bis zu 6 kV können auf diese Weise elektrische Feldstärken von bis zu 1 kV/mm erzeugt werden. Die Elektroden samt ihrer Verkabelung wird so an den Probenhalter montiert, dass die gesamte Anordnung im Innenraum des Kryostaten positioniert werden kann. Trotz des begrenzten Raumes ist es möglich, die Elektroden horizontal oder vertikal bezüglich des Magnetfelds zu montieren, sodass zahlreiche Kombinationen für Wahl der Feldorientierungen zur Verfügung stehen.

4.2.2 Domänentopographie

Die Verwendung einer CCD-Kamera ermöglicht den Zugang zu räumlich aufgelösten Messungen des SHG-Lichts. Die Kamera hat einen Chip mit 1024×256 Pixeln, wobei jedes quadratische Pixel eine Länge von $27 \mu\text{m}$ hat. Mit dem Objektiv kann die Probe vergrößert auf die Kamera abgebildet werden, sodass bei maximaler Vergrößerung die Pixellänge einer Länge von ca. $4\text{-}5 \mu\text{m}$ entspricht. Jedem Pixel lässt sich einem Ursprungsort auf der Probe zuordnen, sodass die Erzeugung des SHG-Lichts in der Probe räumlich aufgelöst werden kann.

Eine räumlich aufgelöste Detektion von SHG-Signalen, die man einer ferroischen Ordnung zuordnen kann, erlaubt die Domänentopographie dieser Ordnung abzubilden. Dies ist möglich, weil die Information über die Ausrichtung der Domänen in der Amplitude und Phase des SHG-Signals enthalten ist. Dazu beschreibt man jeden Beitrag χ_{ijk} des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors als komplexe Zahl mit Amplitude $|\chi_{ijk}|$ und Phase ϕ :

$$\chi_{ijk} = |\chi_{ijk}| e^{i\phi} \quad (4.13)$$

Nach Gleichung 4.11 hängt der Suszeptibilitätstensor linear vom Ordnungsparameter η ab. Bei sogenannten 180° -Domänen wird die Orientierung der Domäne durch das Vorzeichen des Ordnungsparameters gegeben. Der Vorzeichenunterschied führt beim Suszeptibilitätstensor zu einer Phasendifferenz von $\Delta\phi = 180^\circ$ [90]. Im Bereich einer Domänenwand interferieren SHG-Signale aus beiden Bereichen destruktiv, so dass auf räumlich aufgelösten SHG-Bildern Domänenwände als dunkle Linien erscheinen (siehe Abbildung 4.3). Die Breite dieser Linien gibt keinen Aufschluss über die tatsächliche

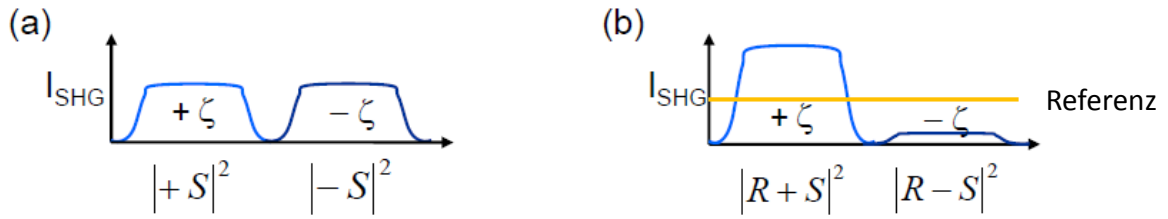


Abbildung 4.3: *Visualisierung von Domänen* - Im Bereich von Domänenwänden interferieren SHG-Signale aus unterschiedlichen Domänen destruktiv. Deshalb erscheinen Domänenwände in räumlich aufgelösten Aufnahmen als dunkle Linien. Ein Kontrastunterschied zwischen den Domänen entsteht durch Interferenz des SHG-Signals mit anderem Licht, das keine domänenspezifische Phaseninformation enthält.

Breite der Domänenwand. Vielmehr hängt sie von der optischen Auflösung der verwendeten Bauteile ab. Die SHG-Intensität von einem Bereich innerhalb einer Domäne hängt nach Gleichung 4.8 quadratisch von der Suszeptibilität ab:

$$I_{SHG} \propto |S|^2 \propto |\chi_{ijk}|^2 \quad . \quad (4.14)$$

Damit geht die Phaseninformation verloren und beide Domänen haben identische Intensität. Das ändert sich, wenn ein weiteres Lichtfeld, das unabhängig von der zu untersuchenden Ordnung immer die gleiche Phase und Amplitude hat, mit dem SHG-Signal interferiert. Ein SHG-Signal, das mit der Kristallstruktur assoziiert ist, erfüllt diese Bedingungen. Die Interferenz erfolgt nun je nach Vorzeichen des Ordnungsparameters konstruktiv oder destruktiv. In den SHG-Bildern kann man die verschiedenen Domänen durch verschiedene Helligkeitsstufen (Kontrast) unterscheiden.

Kapitel 5

Nichtlineare Spektroskopie von Kobalttellurat

Die monokline Kristallsymmetrie lässt bereits eine Vielzahl von SHG-Beiträgen zu. Basierend auf den Erkenntnissen in Kapitel 3 werden mögliche SHG-Beiträge angegeben und die Möglichkeiten für eine Zuordnung zu den einzelnen ferroischen Ordnungen unter Einbeziehung der SHG-Messungen diskutiert. Die räumlich aufgelöste Spektroskopie gibt einen ersten Einblick in die Verteilung der magnetischen Domänen.

5.1 SHG-Beiträge

Wie im letzten Kapitel dargestellt, legt die Symmetrie der Kristallstruktur bzw. der ferroischen Ordnungen fest, welche SHG-Beiträge grundsätzlich möglich sind. In diesem Abschnitt sollen nun die einschränkenden Bedingungen speziell für Co_3TeO_6 konkretisiert werden. Die erforderlichen Informationen hierzu sind [87] entnommen. Auf eine Diskussion möglicher Quadrupolmomentbeiträge wird allerdings verzichtet, da eine Separierung von Quadrupol- und Dipolmomenten aufgrund der niedrigen Symmetrie kaum möglich ist.

Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die erlaubten Tensorbeiträge abhängig von der Phase. In der paramagnetischen Phase oberhalb von $T_N = 26\text{ K}$ kann ausschließlich die Kristallstruktur von Co_3TeO_6 zu SHG-Beiträgen beitragen. Mit Raumgruppe $C2/c$ ist die Symmetrie der Kristallstruktur bereits vergleichsweise niedrig und niedrige Symmetrien begünstigen das Vorhandensein von Tensorbeiträgen. Da aber die Punktgruppe $2/m$ der Kristallstruktur inversionssymmetrisch ist, sind elektrische Dipolbeiträge verboten. Es verbleiben fünf magnetische Dipolbeiträge, die sich in sechs unterschiedlichen Einstrahl- und Auslesekonfigurationen zeigen können. Die Kristallstruktur bleibt auch bei Temperaturen bis unter 2 K erhalten, so dass die Kristallstruktur über die zugehörigen Tensorbeiträge in allen Phasen zu beobachtbaren SHG-Beiträgen führen kann.

| Paramagnetisch | | | |
|---------------------------|-------|--|--|
| | | elektrischer Dipol | magnetischer Dipol |
| Kristall 2/m | k_x | - | $\chi_{yzz}, \chi_{yyy}, \chi_{zzy}$ |
| | k_y | - | - |
| | k_z | - | $\chi_{yxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xxy}$ |
| Phase I | | | |
| | | elektrischer Dipol | magnetischer Dipol |
| Kristall 2/m | k_x | - | $\chi_{yzz}, \chi_{yyy}, \chi_{zzy}$ |
| | k_y | - | - |
| | k_z | - | $\chi_{yxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xxy}$ |
| AFM 2/m | k_x | - | $\chi_{yzz}, \chi_{yyy}, \chi_{zzy}$ |
| | k_y | - | - |
| | k_z | - | $\chi_{yxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xxy}$ |
| Phase II | | | |
| | | elektrischer Dipol | magnetischer Dipol |
| Kristall 2/m | k_x | - | $\chi_{yzz}, \chi_{yyy}, \chi_{zzy}$ |
| | k_y | - | - |
| | k_z | - | $\chi_{yxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xxy}$ |
| AFM $\underline{2}$ /m | k_x | $\chi_{zzz}, \chi_{zyy}, \chi_{yyz}$ | - |
| | k_y | $\chi_{xxx}, \chi_{xzz}, \chi_{xxz}, \chi_{zzz}, \chi_{zxx}, \chi_{zzx}$ | - |
| | k_z | $\chi_{xxx}, \chi_{xyy}, \chi_{yyx}$ | - |
| Phase III | | | |
| | | elektrischer Dipol | magnetischer Dipol |
| Kristall 2/m | k_x | - | $\chi_{yzz}, \chi_{yyy}, \chi_{zzy}$ |
| | k_y | - | - |
| | k_z | - | $\chi_{yxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xxy}$ |
| AFM $\underline{2}$ | k_x | $\chi_{zzz}, \chi_{zyy}, \chi_{yyz}$ | $\chi_{zyy}, \chi_{zzz}, \chi_{yyz}$ |
| | k_y | $\chi_{xxx}, \chi_{xzz}, \chi_{xxz}, \chi_{zzz}, \chi_{zxx}, \chi_{zzx}$ | $\chi_{zxx}, \chi_{zzz}, \chi_{zzx}, \chi_{xzz}, \chi_{xxx}, \chi_{xxx}$ |
| | k_z | $\chi_{xxx}, \chi_{xyy}, \chi_{yyx}$ | $\chi_{xyy}, \chi_{xxx}, \chi_{yyx}$ |
| FEL $\underline{2}$ | k_x | $\chi_{yyy}, \chi_{yzz}, \chi_{zzy}$ | $\chi_{yzz}, \chi_{yyy}, \chi_{zzy}$ |
| | k_y | - | - |
| | k_z | $\chi_{yyy}, \chi_{yxx}, \chi_{xxy}$ | $\chi_{yxx}, \chi_{yyy}, \chi_{xxy}$ |

Tabelle 5.1: *Nichtverschwindende Tensorbeiträge* - Die monokline Kristallstruktur mit zweizähliger Symmetrieachse y erlaubt einige magnetische Dipolbeiträge. Durch die magnetische Ordnung wird die Symmetrie weiter reduziert, sodass zusätzliche Tensorbeiträge auftreten können. In der Tieftemperaturphase induziert die magnetische Ordnung eine spontane Polarisation, die ihrerseits zu zusätzlichen Tensorbeiträgen führen kann.

In Phase I bringt Co_3TeO_6 eine inkommensurable magnetische Ordnung hervor, die aber die Punktsymmetrie $2'/m$ nicht ändert. Deshalb sind in dieser Phase keine neuen Tensorbestandteile zu erwarten. In Phase II vereinfacht sich die magnetische Struktur zu einer kommensurablen Ordnung mit magnetischer Punktgruppe $2'/m$. Diese Symmetrie erlaubt zwar keine Polarisierung (i-Tensor) wohl aber einen elektrischen Dipolbeitrag resultierend aus der magnetischen Ordnung (c-Tensor). Schließlich führt ein weiterer Phasenübergang bei 18 K zu einer kommensurablen magnetischen Ordnung mit Punktgruppe $2'$. Diese durch die magnetische Ordnung hervorgerufene Symmetriereduzierung ermöglicht das Auftreten einer ferroelektrischen Ordnung. Für beide Ordnungen sind elektrische (und magnetische) Dipolbeiträge erlaubt.

5.2 Nichtlineare Spektroskopie

In Abbildung 5.1 sind SHG-Spektren für die drei Haupteinstrahlrichtungen a , b , und c und für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. In der paramagnetischen Phase oberhalb der Néeltemperatur $T_N = 26\text{ K}$ gibt es ein schwaches Untergrundsignal, welches auch bei tieferen Temperaturen vorhanden ist und sich dem eigentlichen SHG-Beitrag der magnetischen (oder ferroelektrischen) Ordnung überlagern kann. Diese schwachen SHG-Beiträge können den (erlaubten) Tensorbeiträgen χ_{yzz}^{MD} (für k_x) und χ_{yyy}^{MD} (für k_x und k_z) zugeordnet werden. Das Signal in der Zwischenphase II unterscheidet sich nur unwesentlich von dem in der paramagnetischen Phase. Man kann also davon ausgehen, dass die magnetische Ordnung in Phase II keine zusätzlichen SHG-Beiträge erzeugt. Temperaturabhängige Messungen (Abschnitt 5.3) zeigen, dass dies auch für Phase I gilt.

Das SHG-Spektrum in der Tieftemperaturphase zeigt eine Vielzahl von SHG-Beiträgen mit einer deutlichen spektralen Abhängigkeit. Aufgrund der Reduzierung der Punktsymmetriegruppe der magnetischen Ordnung von $2'/m$ auf $2'$ gibt es mehrere mögliche Ursprünge für die auftretenden Signale: Eine komplexe antiferromagnetische Ordnung, die durch zwei unterschiedliche Ordnungsparameter beschrieben wird, sowie einen ferromagnetischen Beitrag und eine spontane, ferroelektrische Polarisierung, die beide ausschließlich in der Tieftemperaturphase erlaubt sind.

Die SHG-Signale, die im b -Schnitt erzeugt werden, sind eindeutig magnetischen Ursprungs. Ein ferroelektrischer Beitrag ist mit dieser Einstrahlrichtung nicht möglich. Eine weitere Unterscheidung zwischen elektrischem und magnetischem Dipol ist nicht möglich, da jeweils alle Beiträge erlaubt sind. Jedoch ist ein elektrischer Dipolbeitrag wahrscheinlicher, weil der elektrische Dipolbeitrag in Gleichung 4.7 üblicherweise am stärksten vertreten ist.

In den beiden anderen Einstrahlrichtungen (k_x , k_z) sind jeweils elektrische Dipolbeiträge aufgrund einer magnetischen Ordnung oder magnetische Dipolbeiträge aufgrund einer ferroelektrischen Polarisierung möglich. Eine Unterscheidung der beiden Beiträge ausschließlich basierend auf den Auswahlregeln der Tensorbestandteile ist nicht möglich. So kann es sich bei einem beobachteten Signal mit Einstrahlpolarisation in

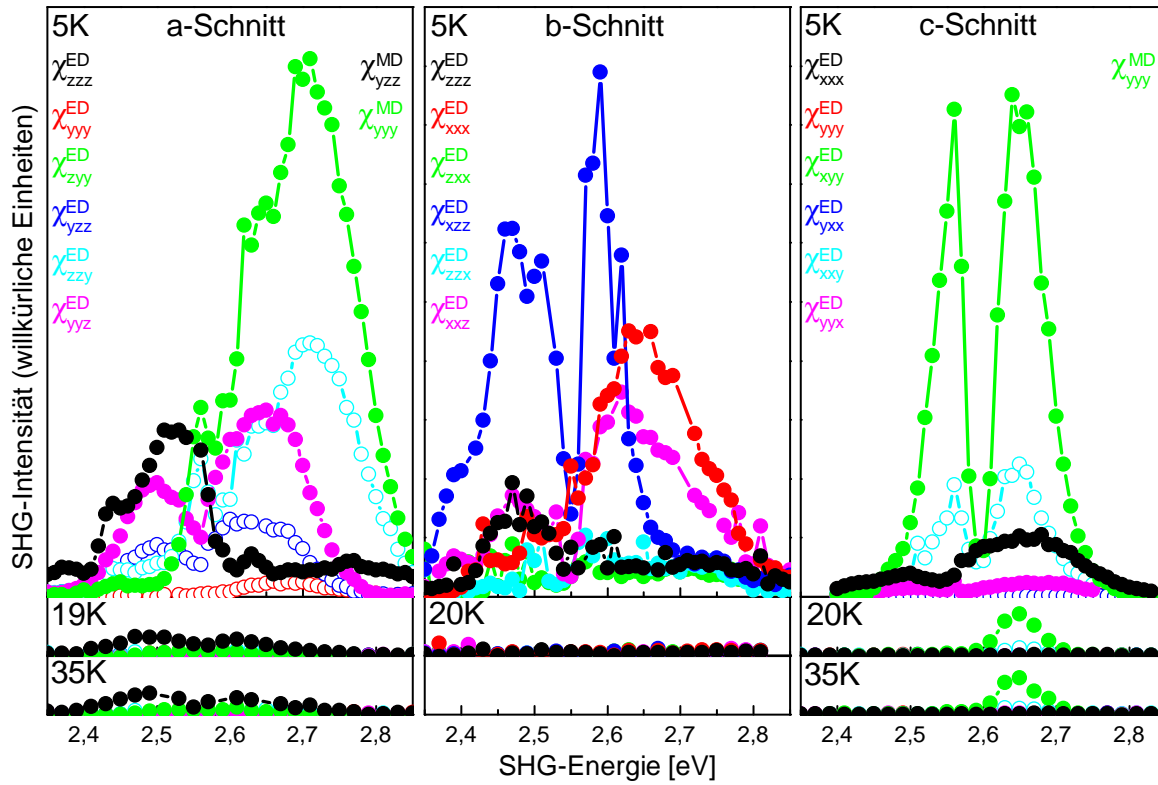


Abbildung 5.1: *SHG-Spektren* - Mit dem Einsetzen von Phase III treten eine Vielzahl neuer SHG-Beiträge auf, die elektrischen Dipolbeiträgen aufgrund der magnetischen Ordnung zuzuordnen sind. Oberhalb von $T_2 = 18\text{ K}$ gibt es SHG-Beiträge, die sich einem schwachen magnetischen Dipolbeitrag kristallinen Ursprungs zuordnen lassen. Die Skalierung der Intensität ist, bezogen auf einen bestimmten Schnitt, einheitlich gewählt. Einige der Signale gehen auf Projektionen anderer Komponenten zurück (siehe Text).

y -Richtung und Detektion des SHG-Signals mit Polarisation in z -Richtung z.B. um χ_{zzy}^{ED} oder χ_{yyy}^{MD} handeln. Aus Abschnitt 3.4 weiß man allerdings, dass durch geeignete magnetische (und elektrische) externe Felder die elektrische Polarisation erheblich verstärkt werden kann. Nach Gleichung 4.8 sollte ein polarisationsbezogenes SHG-Signal ebenso deutlich mit dem Anlegen von geeigneten externen Feldern wachsen. Da die untersuchten SHG-Signale ein solches Verhalten nicht zeigen, kann eine ferroelektrische Polarisation als Ursache ausgeschlossen werden.¹

Zu den scheinbar beobachteten SHG-Signalen gehört auch der Beitrag χ_{zzy}^{ED} bzw. χ_{yyy}^{MD} . Dieser Beitrag ist sowohl als elektrischer als auch als magnetischer Dipolbeitrag verboten. Es fällt auf, dass seine spektrale Form das gleiche Aussehen wie der Beitrag χ_{zyy}^{ED} hat. Durch die Aufnahme von Anisotropien (siehe Abbildung 5.2) lässt sich beweisen, dass der scheinbare Beitrag eine Projektion des Beitrags χ_{zyy}^{ED} ist. Genauso ist χ_{yzz}^{ED} eine Projektion von χ_{yyy}^{ED} und für den c -Schnitt ist χ_{xxy}^{ED} eine Projektion von χ_{xyy}^{ED} . Die Dre-

¹Abgesehen von sämtlichen Messungen in Kapitel 6 und 7 zeigen auch mit verschiedenen externen Feldern aufgenommene Spektren keinen Hinweis auf vergleichbare Signalerhöhungen.

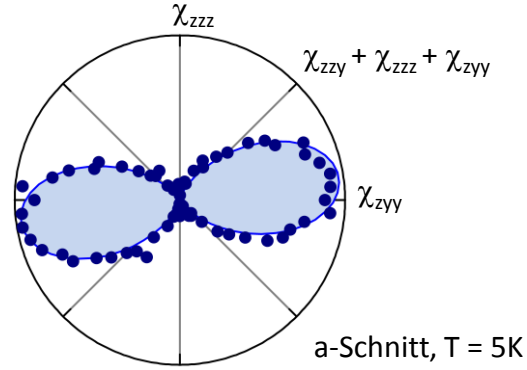


Abbildung 5.2: *Anisotropiemessung* - Bei fester Energie $E_{SHG} = 2,75$ eV und Detektion der z -Komponente des SHG-Lichts wird die Polarisation des eingehenden Lichtstrahls variiert. Ein Tensorbeitrag χ_{zzy} ist nicht vorhanden. Die Beobachtung im Spektrum ist nur eine Projektion des Tensorbeitrags χ_{zyy} .

Die Orientierung der Achsen der Anisotropie sind abhängig von der Wellenlänge des SHG-Lichts, ggf. von einer kleinen Fehlstellung der Probe sowie einer polarisationsabhängigen Transmissionsfähigkeit von Co_3TeO_6 .

5.3 Temperaturabhängigkeit und Domäntopographie

Mit den SHG-Messungen wird, abgesehen von einem kristallinen Untergrund, ausschließlich die magnetische Ordnung abgebildet. Diese setzt sich aus einem antiferromagnetischen Beitrag und einem schwachen ferromagnetischen Beitrag \mathbf{M} zusammen. Da ζ in Phase III als temperaturunabhängig angenommen werden kann, ist die Temperaturabhängigkeit des antiferromagnetischen Beitrags durch die Temperaturabhängigkeit von ρ_e gegeben (vgl. Gleichung A.5).

$$\rho_e(T) = \pm \sqrt{\rho_S^2 + \sqrt{\frac{a\delta}{\gamma\lambda}}(T_2 - T)} \quad \text{für } T < T_2 \quad (5.1)$$

Der Einfluss der Temperatur hängt von der Größe des Sprungbetrages im Vergleich zum temperaturabhängigen Term ab. Die Magnetisierung ist proportional zu ρ_e^4 und damit näherungsweise proportional zu $T_2 - T$.

$$M_u(T) = -\chi_{uu}^0 \mu_u \zeta \rho_e^4 \cos 4\theta_e \quad \text{mit } u \in \{x, z\} \quad (5.2)$$

Abbildung 5.3 zeigt ein typischen Temperaturverlauf eines SHG-Beitrags. Der ausgeprägte, sprunghafte Anstieg ist in allen temperaturabhängigen Messungen zu beobachten, während der weitere Temperaturverlauf des SHG-Signals in den Messungen leicht variiert. Der sprunghafte Anstieg kann durch beide Ausdrücke $\rho_e(T)$ und $M(T)$ gut wiedergegeben werden und bis ca. 10 K können beide Ausdrücke an den gemessenen

Temperaturverlauf angepasst werden. Unterhalb von 10 K flacht die gemessene Kurve jedoch stärker als der angepasste Graph für $M(T)$ ab und verläuft annähernd wie der angepasste Graph zu $\rho_e(T)$. Der Unterschied in den Verläufen ist jedoch für eine eindeutige Zuordnung zu einem antiferromagnetischen oder ferromagnetischen Beitrag nicht groß genug.² Symmetrieüberlegungen führen schließlich auf einen linearen Zusammenhang zwischen den SHG-Signalen und der Magnetisierung M .

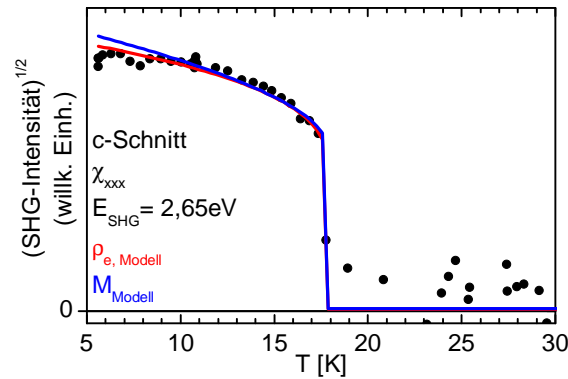


Abbildung 5.3: *Temperaturverlauf* - Die gemessenen SHG-Beiträge zeigen den erwarteten sprunghaften Anstieg, der den Phasenübergang 1. Ordnung markiert. Über Symmetriebetrachtungen kann man zeigen, dass das SHG-Signal mit dem ferromagnetischen Beitrag linear korreliert ist.

Durch räumlich aufgelöste Spektroskopie erhält man Informationen über die Domänentopographie in der Probe (siehe Abbildung 5.4). Der b -Schnitt zeigt für alle Energien

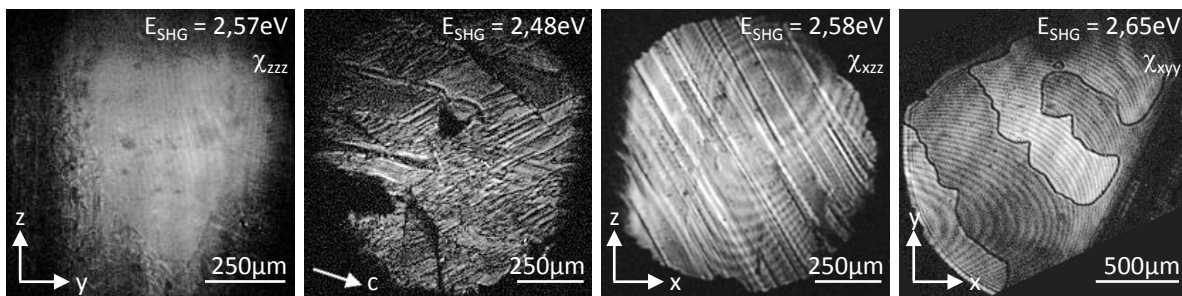


Abbildung 5.4: *Domänentopographie* - Die Magnetisierung von Co_3TeO_6 formt - aus verschiedenen Richtungen betrachtet - sehr unterschiedliche Domänenstrukturen. Auffällig ist die streifenförmige Struktur im b -Schnitt, deren Ausrichtung keiner Hauptachse des Kristalls entspricht.

²Für die Abweichung gibt es mehrere mögliche Ursachen: 1. Die Landau-Theorie bezieht sich auf einen Temperaturbereich in der Nähe eines Phasenübergangs. Für den fraglichen Temperaturbereich könnten Korrekturterme nötig sein. 2. Es könnten sich die Transmissionseigenschaften von Co_3TeO_6 mit der Temperatur ändern oder es könnte zu einer Drehung der zugehörigen Anisotropie kommen. 3. in Zusammenhang damit, dass die Domänen bei etwa 10-11 K beweglicher sind, könnte die Abweichung auf einen weiteren Phasenübergang hindeuten.

und Tensorbeiträge streifenförmige Domänen, die alle in einer Richtung ca. $(31 \pm 3)^\circ$ gegen die z -Achse verdreht sind. Dieser Richtung entspricht ungefähr die Kristallrichtung $[\bar{1}02]$ oder eine Senkrechte zu $[101]$.

Der c -Schnitt zeigt Domänen ohne ausgezeichnete Richtungen und einer Größe von ca. $0,1-0,5 \text{ mm}^2$. Die Domänen scheinen deutlich größer zu sein als im b -Schnitt. Ein Grund dafür ist möglicherweise die Qualität der Probe. Durch ein Untergrundsignal im Bereich $E_{SHG} = 2,65 \text{ eV}$, das mit dem eigentlichen SHG-Signal der magnetischen Ordnung interferiert, erhält man einen Kontrast. Auf diese Weise lassen sich zwei unterschiedliche Domänen unterscheiden.

In a -Richtung zeigt Co_3TeO_6 keine Domänen. Das gilt für verschiedene Temperaturzyklen, verschiedene Energien und Tensorkomponenten. Möglicherweise sind die Domänen wesentlich größer (einige mm^2) als der betrachtete Ausschnitt der Probe.

Im (110) -Schnitt wird die streifenförmige Domänenstruktur, die bereits im b -Schnitt beobachtet wurde, durch die Projektion des Untergrundsignals (siehe c -Schnitt) mit Kontrast unterlegt. Wieder lassen sich über den Kontrast zwei verschiedene Domänenzustände unterscheiden. Das lässt den Schluss zu, dass es sich im b -Schnitt ebenfalls um zwei Domänenzustände handelt.

Kapitel 6

Magnetfeldabhängigkeit

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Wirkungen eines externen Magnetfeldes auf die multiferroische Ordnung von Co_3TeO_6 . Grundsätzlich reagieren ferromagnetische und antiferromagnetische Ordnungen unterschiedlich auf externe magnetische Felder. Das bezieht sich sowohl auf die Stabilität der Phasen und damit auf Phasenübergangstemperaturen als auch auf die Möglichkeit der gezielten Manipulation von Domänenzuständen. In Kobalttellurat treten nun diese unterschiedlichen Ordnungen gemeinsam auf und sind zusätzlich miteinander gekoppelt. Die Komplexität dieser magnetischen Ordnung lässt viel Spielraum für direkte oder indirekte Wechselwirkungen mit externen magnetischen Kraftfeldern.

Ein externes Magnetfeld induziert außerdem eine elektrische Polarisierung in Co_3TeO_6 . Erste Pzyostrommessungen (vgl. Abschnitt 3.4) belegen dies nicht nur, sondern weisen zudem auf eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit hin. Da mit der SHG-Messmethode keine Polarisationsrichtung erfasst werden konnte, konzentriert sich dieses Kapitel auf den Einfluss auf die magnetische Ordnung. Aufgrund der Symmetrie 2' bietet es sich an, die Wirkung von Magnetfeldern in der xz -Ebene und eines Magnetfeldes in y -Richtung separat zu diskutieren. Für beide Feldrichtungen wird die Wirkung auf die Phasenübergangstemperaturen, die Magnetisierung und ihre Domänenverteilung beleuchtet.

6.1 Magnetfelder in der xz -Ebene

6.1.1 Phasenübergangstemperatur

Nach Abschnitt 3.3 kann ein externes Magnetfeld die Phasenübergangstemperatur T_2 verschieben. Diese Verschiebung hängt quadratisch von der Magnetfeldstärke ab und kann in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes in Stärke und Verschiebungsrichtung variieren.

$$T_2(\mathbf{H}) = T_2 - \frac{4\zeta^2}{a_3}(\chi_{xx}^0\mu_x^\rho H_x^2 + \chi_{zz}^0\mu_z^\rho H_z^2) \quad (6.1)$$

Der näherungsweise quadratische Zusammenhang wird durch Messung der feldabhängigen Phasenübergangstemperatur T_2 (Abbildung 6.1a) bestätigt. Demnach führt ein

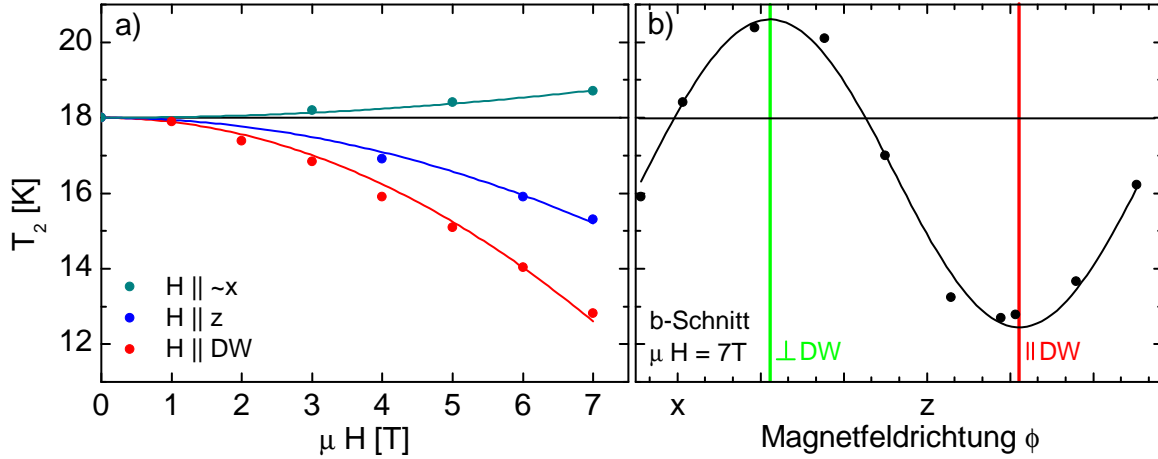


Abbildung 6.1: Verschiebung der Phasenübergangstemperatur - a) Der prognostizierte quadratische Zusammenhang zwischen einem externen Magnetfeld und der Phasenübergangstemperatur T_2 wird gut wiedergegeben. b) Das Bezugssystem der magnetischen Ordnung weicht deutlich gegenüber den kristallographischen Achsen ab. Diese Drehung ist mit Symmetrie $2'$ vereinbar.

positiver Koeffizient μ_z^ρ zu einer deutlichen Verschiebung zu niedrigen Temperaturen (bei $\mu H = 7\text{ T}$ um etwa 3 K), während die Übergangstemperatur für ein externes Magnetfeld in x -Richtung zu leicht höheren Temperaturen verschoben wird. Abbildung 6.1a) enthält eine weitere Messreihe, die einen unerwarteten Verlauf dokumentiert: Für eine Magnetfeldrichtung, in der auch die Domänenwände der Streifendomänen ausgerichtet sind, ist die Verschiebung deutlich größer als für Magnetfelder entlang der Kristallachsen.

Die Indizes x , y und z in Gleichung 6.1 beziehen sich auf die kristallographischen Hauptachsen. Allerdings ist aufgrund der Symmetrie $2'$ in Co_3TeO_6 nur die y -Richtung festgelegt. Die magnetischen Hauptachsen können zwei beliebige (senkrecht aufeinander stehende) Achsen in der xz -Ebene darstellen. Nehmen wir nun an, das ausgezeichnete magnetische Koordinatensystem in der xz -Ebene sei \tilde{x} und \tilde{z} . Dann kann man den Einfluss des Magnetfeldes H_i in beliebiger Richtung in der xz -Ebene wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} T_2(H_i) &= T_2 - \frac{4\zeta^2}{a_3} H_i^2 (\tilde{\chi}_{xx}^0 \tilde{\mu}_x^\rho \cos^2 \phi + \tilde{\chi}_{zz}^0 \tilde{\mu}_z^\rho \sin^2 \phi) \\ &= T_2 - \frac{4\zeta^2}{a_3} H_i^2 (\tilde{\chi}_{xx}^0 \tilde{\mu}_x^\rho + (\tilde{\chi}_{zz}^0 \tilde{\mu}_z^\rho - \tilde{\chi}_{xx}^0 \tilde{\mu}_x^\rho) \sin^2 \phi) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Egal wie das Koordinatensystem in der xz -Ebene liegt, die Magnetfeldrichtungsabhängigkeit der Übergangstemperatur folgt einer quadrierten sin-Funktion. Die Extremwerte weisen dabei eindeutig auf die Koordinatenachsen des magnetischen Bezugssystems hin. Abbildung 6.1b zeigt die zugehörige Messung. Die Kurve ist deutlich um ca. 33° bezüg-

lich der kristallographischen Hauptachsen verschoben. Ein Vergleich mit den Streifen-domänen des y -Schnitts zeigt, dass die gegen die z -Achse verschobene \tilde{z} -Achse ungefähr mit der Richtung der Domänenwände zusammenfällt.

Sowohl die Domänentopographie als auch die Wirkung von externen Magnetfeldern auf die Phasenübergangstemperatur weisen darauf hin, dass das Bezugssystem der magnetischen Ordnung deutlich um die y -Achse gedreht ist. Diese Drehung steht im Einklang mit Symmetrie $2'$. Im Folgenden werden daher die Achsen \tilde{x} , y und \tilde{z} ($=DW$) als neues Koordinatensystem festgelegt.

Die Anpassung des Modells an die Messwerte ist bei moderaten Feldern bis ca. 7 T zufriedenstellend. Für größere Felder (siehe Abbildung 6.2) sind jedoch weitere Korrekturterme nötig.¹ Das bisher angenommene einfache Modell bezieht sich auf Gleichung

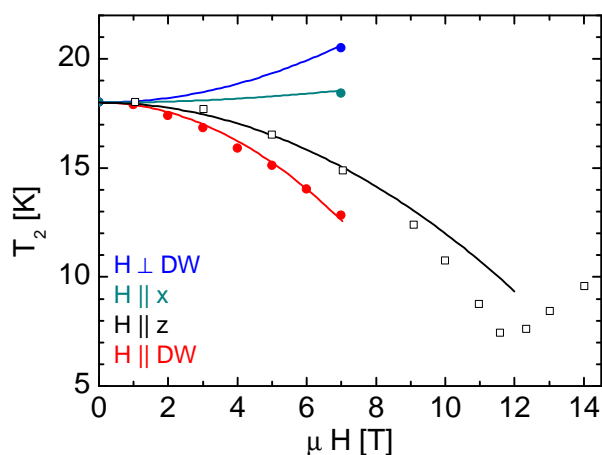


Abbildung 6.2: *Anpassung eines einfachen Modells an $T_2(H)$ - Unter Einbeziehung von Temperaturverschiebungen für Felder oberhalb von ca. 7 T reicht ein einfacher, quadratischer Zusammenhang (Gleichung 6.2) für die Beschreibung nicht aus. Die Messreihe zu $H \parallel z$ stammt aus [20].*

chung 3.19, die unter der Annahme hergeleitet wurde, dass Phase III unabhängig von Phase II auftritt. Wie in [72] dargelegt, wird der Phasenübergang aber durch eine starke Kopplung zwischen den Phasen erzeugt. Für die Beschreibung der feldabhängigen Phasenübergangstemperatur T_2 muss deshalb die Verschiebung von T_1 berücksichtigt werden. Die Verschiebung von T_1 führt unmittelbar zur gleichen Verschiebung von T_2 . Für die auf [72] und [75] basierende Herleitung eines Ausdrucks für die magnetfeldabhängige Phasenübergangstemperatur T_2 wird auf Anhang A.4 verwiesen.

¹Man könnte alternativ auch annehmen, dass das Modell den Bereich des Phasenübergangs verlässt und deshalb die Näherungen nicht mehr angemessen sind.

Man erhält:

$$T_2 = T_1 - \frac{\alpha_1 \lambda}{a \delta} + \frac{(b \lambda - 2 \delta^2)^2}{4 a \gamma \delta \lambda} \quad (6.3)$$

mit

$$T_1(\mathbf{H}) = T_1(0) - \frac{4}{a} (H_x^2 \mu_1 \chi_{xx}^0 + H_z^2 \mu_3 \chi_{zz}^0) \quad ,$$

$$\delta(\mathbf{H}) = \delta(0) - 4 (H_x^2 \mu_4 \chi_{xx}^0 + H_z^2 \mu_6 \chi_{zz}^0)$$

Neben dem Einfluss auf T_1 wirkt das Magnetfeld auf die Kopplung zwischen den beiden Ordnungsparametern, die durch die Kopplungskonstante δ repräsentiert wird. Auf etwaige magnetoelektrische Effekte wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da sie im Rahmen der Untersuchung der Temperaturverschiebung nicht von anderen Wirkungen separierbar sind. Die beobachteten Temperaturverschiebungen lassen sich relativ gut durch Gleichung 6.4 beschreiben (siehe Abbildung 6.3). Der Einfluss des Magnetfelds

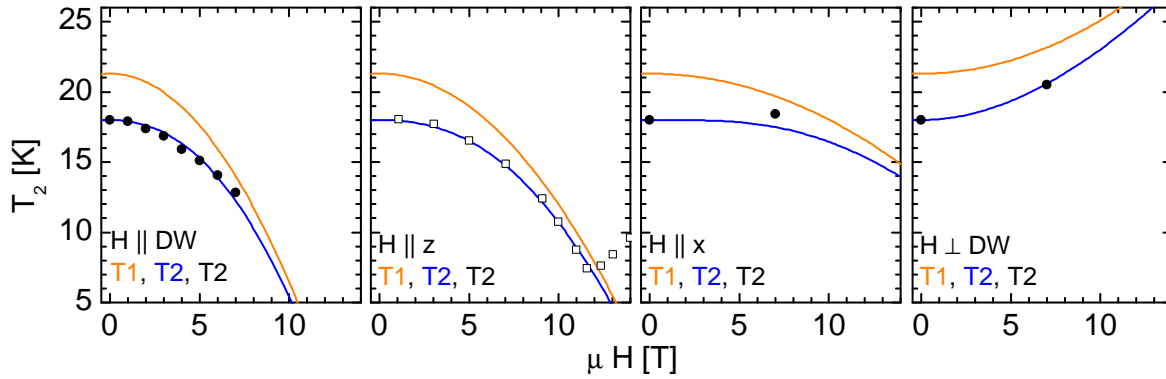


Abbildung 6.3: Anpassung des Modells an $T_2(H_{xz})$ - Durch eine magnetfeldabhängige Korrektur von T_1 und der Kopplungskonstanten δ lassen sich die beobachteten Temperaturverschiebungen beschreiben. Für alle berechneten Kurven wurden dieselben Parameterwerte verwendet.

entlang der Domänenwände auf T_1 ist deutlich stärker als in anderen Richtungen und bestimmt in ähnlicher Weise das Verschiebungsverhalten von T_2 . Die Änderung der Kopplungskonstanten wird am deutlichsten beim Vergleich mit einem Feld senkrecht zu den Domänenwänden. In allen Fällen liegt die berechnete Temperatur T_2 unterhalb von T_1 , so dass der verwendete Ausdruck für die freie Energie zulässig bleibt. Grundsätzlich sind unter bestimmten Bedingungen (vgl. [75]) auch Überkreuzungen der beiden kritischen Temperaturen möglich.

6.1.2 Magnetisierung

Mit Hilfe der Landau-Theorie kann aus den temperaturabhängigen Ordnungsparametern der Verlauf der Magnetisierung hergeleitet werden. Die Magnetisierung in den verschiedenen Hauptrichtungen wird durch Gleichung A.10 beschrieben, wobei die Ordnungsparameter ζ und ρ durch die Gleichungen A.11 und A.12 gegeben sind. Der

berechnete Verlauf der Suszeptibilität $M(\mathbf{H})/H$ (Abbildung 6.4) gibt den temperaturabhängigen Verlauf grundsätzlich richtig wieder. Bezüglich der Änderung durch ein externes Magnetfeld werden die Tendenzen korrekt beschrieben.

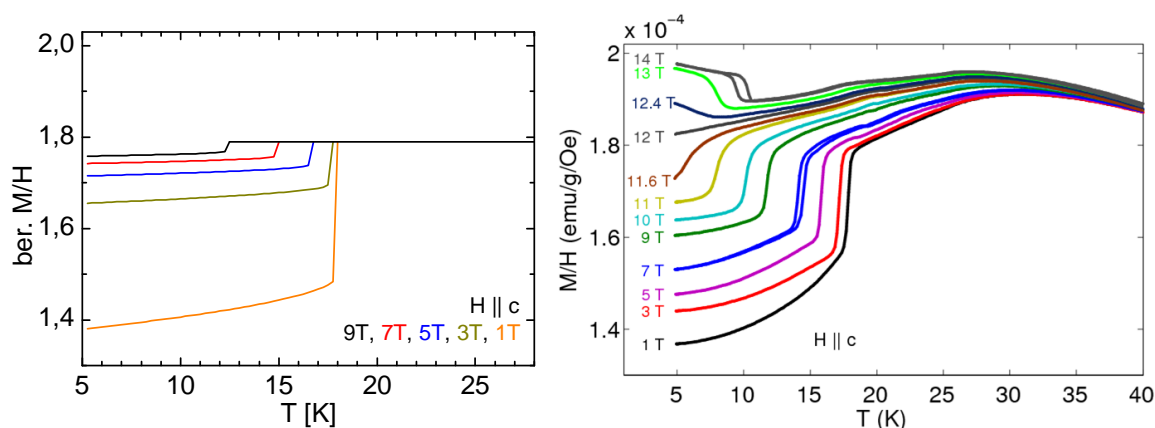


Abbildung 6.4: *Berechnete magnetische Suszeptibilität vs. Messung* - Die Form der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität (Messung aus [20]) wird durch die Theorie angemessen reproduziert.

Für die Beschreibung der SHG-Intensität wird der folgende Ausdruck verwendet:

$$I_{SHG}(T, \mathbf{H}) \propto (M_x - \chi_{xx}^0 H_x)^2 + (M_z - \chi_{zz}^0 H_z)^2 \quad , \quad (6.4)$$

wobei M_x und M_z durch Gleichung A.10 gegeben sind. In Abbildung 6.5 sind Theorie und Messwerte gegenübergestellt. Das Magnetfeld hat nicht nur Einfluss auf die

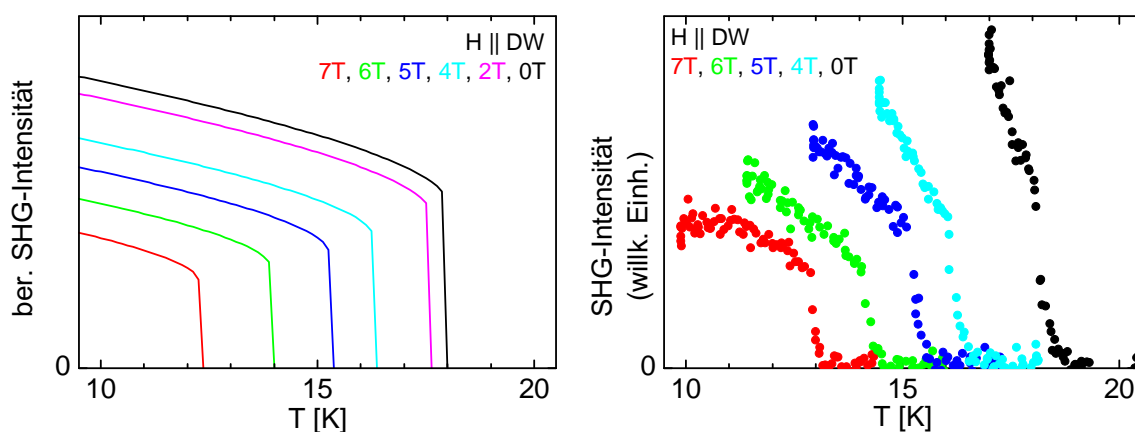


Abbildung 6.5: *Temperaturabhängige SHG-Messung* - Theorie und experimentelle Beobachtung stimmen bedingt überein.

Übergangstemperaturen, sondern auch auf die Sprunghöhe der Magnetisierung bzw. des SHG-Signals und auf die Steigung des nachfolgenden Signalanstiegs. Beide Größen hängen in unterschiedlicher Weise von der magnetfeldabhängigen Kopplungskonstan-

ten $\delta(\mathbf{H})$ ab, wodurch die Modellparameter nicht hinsichtlich aller Details optimal gewählt werden können. Immerhin werden die Messungen mit den richtigen Tendenzen wiedergegeben.

Nach [72] sollte sich das Vorzeichen der induzierten Magnetisierung bei $\mu H_z = 12$ T ändern und einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtmagnetisierung liefern. Mit dem verwendeten Parametersatz wird jedoch bei diesen Feldern noch nicht einmal Phase II erreicht, so dass keine weitere Aussage möglich ist. D.h. entweder ist der Einfluss von $T_1(\mathbf{H})$ zu stark bemessen oder die magnetische Ordnung ändert sich grundlegender als bisher angenommen. Wenn man die feldabhängige SHG-Messung bei einer höheren Temperatur durchführt, erhält man im Prinzip Zugang zur Phase, die sich bei 5 K jenseits von $\mu H_z = 12$ T einstellt (siehe Abbildung 6.4). Das SHG-Signal in Abbildung 6.6 steigt nach dem berechneten Übergang bei etwa $T = 15,3$ K und $\mu H_z = 5$ T nicht noch einmal an. Es gibt im gesamten gemessenen Spektralbereich keinen Hinweis auf eine induzierte Magnetisierung.

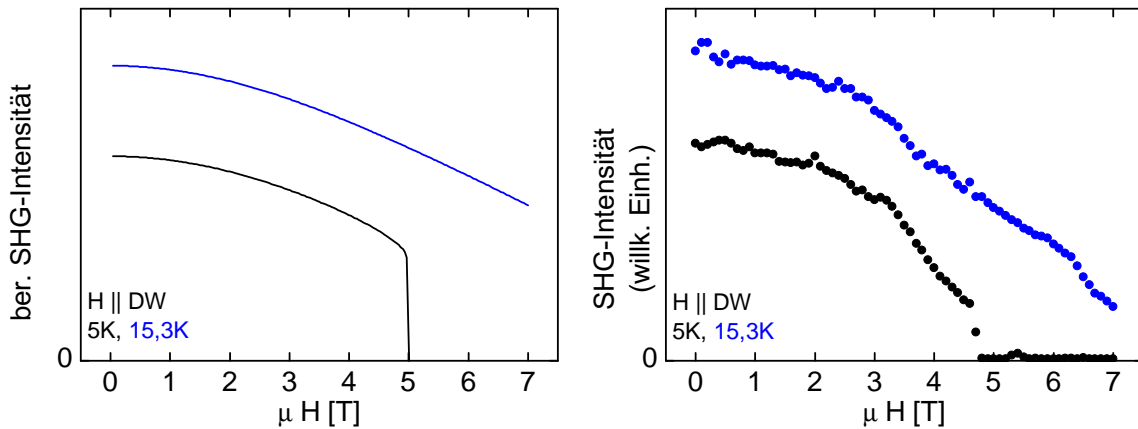


Abbildung 6.6: *Magnetfeldabhängige SHG-Messung* - Eine Magnetisierung in der magnetfeldinduzierten Phase ($T = 15,3$ K und $\mu H \geq 5$ T) wird durch SHG-Messungen nicht bestätigt.

Weitere Informationen erhält man durch die Beobachtung der Domänenstruktur unter dem Einfluss eines Magnetfeldes (Abbildung 6.7). Bei einem unterhalb von T_N angelegten Magnetfeld von 7 T entlang der Domänenwände wird ein annähernd eindomäniger Zustand in der Probe erzeugt. Die verbleibenden Linien repräsentieren keine Domänenwände sondern stellen Oberflächendefekte der Probe dar. Die Defekte werden sichtbar, weil die Intensität des SHG-Signals durch das Magnetfeld stark abnimmt. Die Eindomänigkeit lässt sich wie folgt erklären: Unter der Annahme, dass sich die Domänenwände entlang der Nettomagnetisierung ausbilden, liegt das externe Magnetfeld in Richtung der spontanen Magnetisierung an. Diese induzierte Magnetisierung führt zu einer Vergrößerung der durch das Magnetfeld begünstigten Domänenzustände auf Kosten der übrigen. Man kann annehmen, dass die benachteiligten Domänenzustände nicht vollständig eliminiert werden, da sich nach Wegnahme des Magnetfeldes wieder eine gemischte Domänenstruktur einstellt.

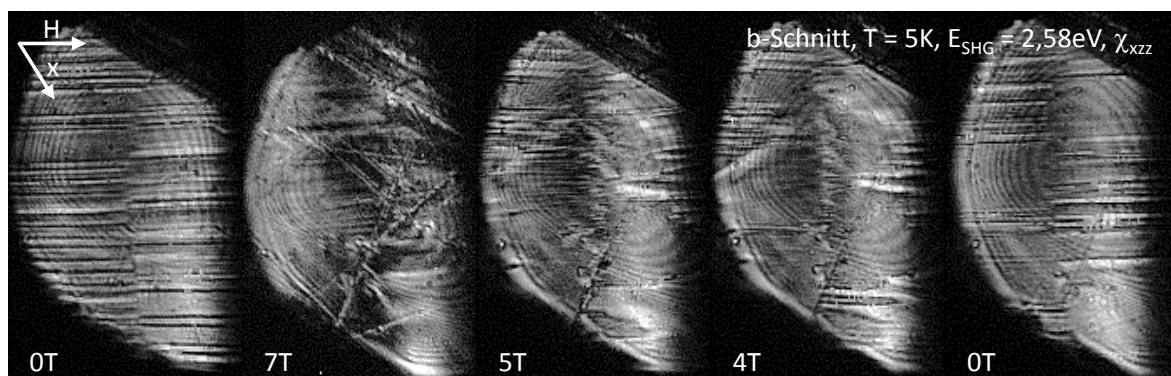


Abbildung 6.7: *Magnetfeldabhängige Domänentopographie I* - Durch das Anlegen eines Magnetfeldes in DW-Richtung wird das SHG-Signal erheblich abgeschwächt. Um diesen Effekt auszugleichen, wurde die Belichtungszeit entsprechend heraufgesetzt. Ein Magnetfeld parallel zu den Domänenwänden führt auf einen annähernd eindomänigen Zustand.

Ein Magnetfeld gleicher Stärke senkrecht zu den Domänenwänden (Abbildung 6.8) zeigt kaum eine Wirkung auf die vorhandene Domänentopographie. Es bilden sich teilweise zusätzliche streifenförmige Domänen in gleicher Richtung heraus, die sich aber ebenfalls mit Wegnahme des Feldes auflöst.

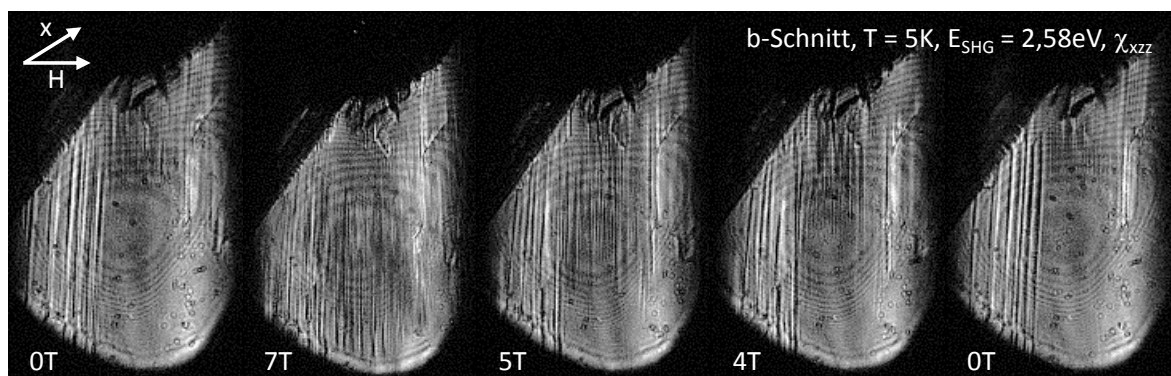


Abbildung 6.8: *Magnetfeldabhängige Domänentopographie II* - Ein Magnetfeld senkrecht zu den Domänenwänden hat wenig Einfluss auf die Streifendomänen. Es zeigen sich zusätzliche Domänenwände in DW-Richtung, die sich nach Wegnahme des Magnetfeldes auflösen.

6.2 Magnetfeld in y -Richtung

Nach der Untersuchung der Wirkung von Feldern in der xz -Ebene widmet sich dieser Abschnitt der Wirkung eines Magnetfeldes in y -Richtung bzw. in der xy -Ebene.

6.2.1 Phasenübergangstemperatur

Der Zusammenhang zwischen einem Magnetfeld in alle Hauptrichtungen und den Übergangstemperaturen unterscheidet sich in den zugehörigen Koeffizienten. Der Bestimmung der Parameter für die \tilde{x} - und \tilde{z} -Richtung folgt jetzt nur noch die Parameterbestimmung für die dritte Hauptrichtung.

Während aus Symmetriegründen die \tilde{x} - und \tilde{z} -Achse des Bezugssystems nicht auf die kristallographischen Hauptachsen festgelegt sind und sich die beobachteten Abweichungen als erheblich herausstellten, ist dies in Bezug auf die y -Achse nicht zu erwarten. Die magnetische y -Achse muss aufgrund der Symmetrie $2'$ identisch mit der kristallographischen y -Achse sein. Dennoch lohnt es sich, diese Erwartung zu überprüfen. Zu diesem Zweck sind die vorhandenen Datenpunkte aus SHG-Messungen (Kreis) und Pyrostrommessungen (Quadrat, Kreuz, aus [20]) in Abbildung 6.9 zusammengetragen. Selbst bei

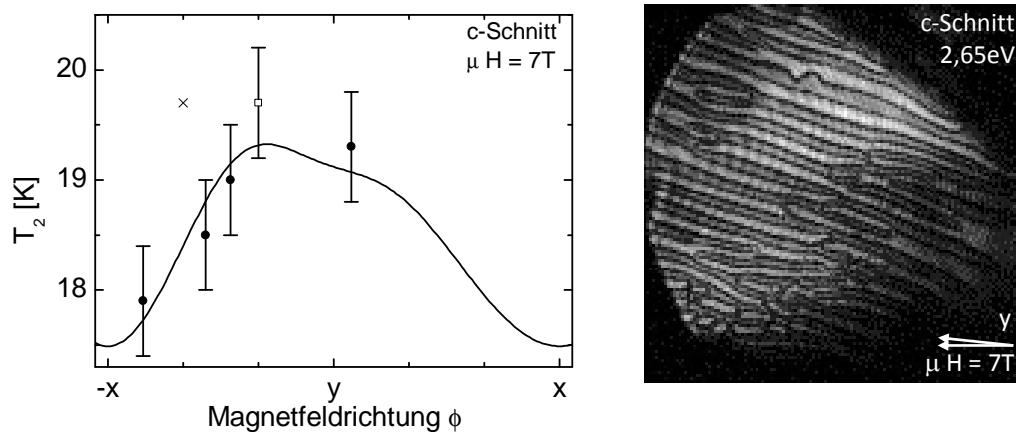


Abbildung 6.9: *Magnetfeld in der xy -Ebene* - Durch das Magnetfeld wird die zweizählige Symmetrie gebrochen, wodurch die magnetische y -Achse gegenüber der kristallographischen Achse verkippt wird. Die Verkipfung zeigt sich außerdem in der Ausbildung einer orientierten, lamellenartigen Domänenstruktur. Für die Anpassung wird die Orientierung aus der Pyrostrommessung von $[310]$ (Kreuz) auf $[110]$ (Quadrat) geändert. Die Linie repräsentiert das vorgeschlagene Modell.

$\mu H = 7T$ weichen die Temperaturen nur um etwa 1 K voneinander ab, sodass eine Anpassung an diese Werte mit größerer Unsicherheit ausfallen dürfte. Unabhängig davon scheinen die Extrema nicht auf den Hauptachsen zu liegen. Das kann man dadurch erklären, dass durch das Magnetfeld in y -Richtung die Symmetrie gebrochen wird und, solange das Feld anliegt, auf Symmetrie 1 reduziert ist. Eine Verkipfung der magnetischen y -Achse gegen die kristallographische y -Achse ist ein Hinweis darauf, dass die Symmetriebrechung durch das externe Feld tatsächlich zu einer messbaren Änderung der magnetischen Ordnung führt.

Jetzt stellt sich die Frage, wie groß dieser Effekt ist. Hierzu gibt die Domänenstruktur

wieder einen Hinweis: Ein Magnetfeld in y -Richtung führt zur Ausbildung von lamellenartigen Domänen, die unabhängig von der exakten Ausrichtung des Feldes um etwa 16° gegen die kristallographische Achse verdreht sind (siehe Abbildung 6.9). Eine Verkippung der magnetischen y -Achse um diesen Winkel wird aber durch den Messwert aus der Pyrostrommessung scheinbar nicht gestützt. Dafür gibt es mehrere mögliche Erklärungen: 1. Es wird durch das Magnetfeld bereits in Phase II eine Polarisation induziert, so dass die Messwerte nicht T_2 sondern T_1 entsprechen. Da aber das pyroelektrische Signal sprunghaft ansteigt, der Übergang bei T_1 jedoch als kontinuierlich angenommen werden kann, ist dieser Erklärungsvorschlag nicht plausibel.² 2. Es wurde bereits in [20] darauf hingewiesen, dass die angegebene Orientierung - insbesondere Richtung a - möglicherweise nicht korrekt bestimmt wurde. Die im Artikel angegebene Alternative (Orientierung $[\bar{3}10]$, Abbildung: Kreuz) scheint in Zusammenhang mit den SHG-Messungen ebenfalls nicht der tatsächlichen Orientierung zu entsprechen. Richtung $[\bar{1}10]$ ist einerseits vereinbar mit der Verkippung der y -Achse um 16° , andererseits weisen die zugehörigen Laueaufnahmen große Ähnlichkeiten auf und bieten so großes Verwechslungspotential. 3. Im ungünstigsten und wahrscheinlichsten Fall wurde ein verzwillingter Kristall verwendet. In diesem Fall überlagern sich die Wirkungen verschiedener Magnetfeldrichtungen. Jede Stufe in der Pyrostrommessung repräsentiert dann eine Winkelbeziehung zwischen Kristall und Magnetfeld. Auch hier sind $[310]$ und $[110]$ die wahrscheinlichsten Kandidaten, wobei für die erste Stufe vermutlich eine Feldrichtung in $[\bar{1}10]$ anzunehmen ist.

Abbildung 6.10 zeigt das Ergebnis der Vervollständigung des Modells nach Gleichung 6.4 im Vergleich zu vorhandenen Messwerten und in Abbildung 6.9 ist der theoretische Verlauf durch eine Linie gekennzeichnet.

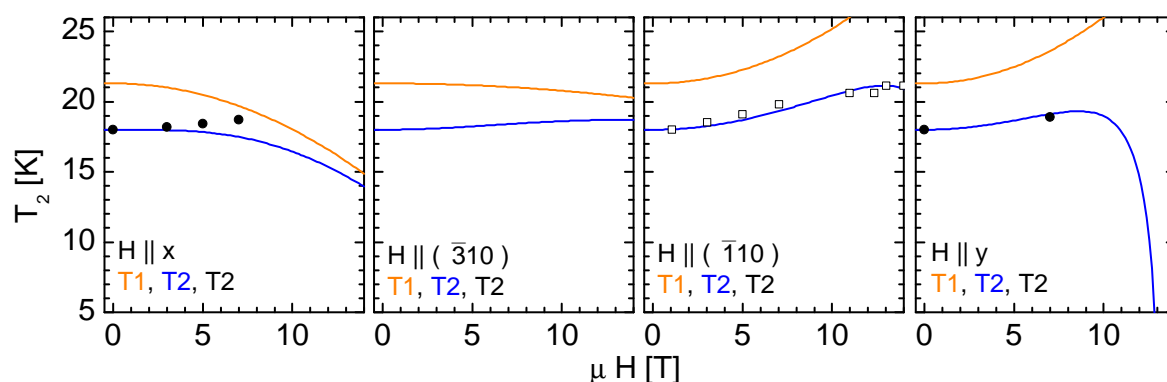


Abbildung 6.10: Anpassung des Modells an $T_2(H_{xy})$ - Die Messwerte werden durch das Modell näherungsweise korrekt wiedergegeben. (Die Messwerte zu $H \parallel (\bar{1}10)$ sind [20] entnommen.)

²Eine detailliertere Messreihe mit unterschiedlichen Magnetfeldstärken weist ebenfalls auf die Zuordnung zur kritischen Temperatur T_2 hin.

6.2.2 Magnetisierung

Das Verhalten des SHG-Signals wird unter Einwirkung eines Magnetfeldes in y -Richtung korrekt wiedergegeben (siehe Abbildung 6.11).

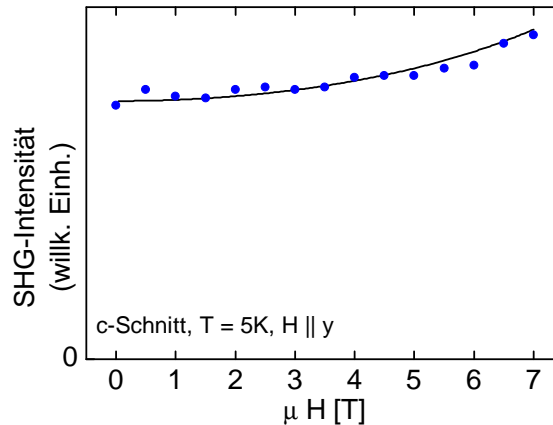


Abbildung 6.11: *Magnetfeldabhängige SHG-Intensität* - Die SHG-Intensität (Punkte) wird gut durch die berechnete SHG (Linie) beschrieben. Das SHG-Signal wird nicht durch die Domänenverteilung beeinflusst, da die verwendete Tensorkomponente ($E_{SHG} = 2,58$ eV, χ_{xyy}^{ED}) mit keinem Untergrundsignal interferiert.

Betrachten wir nun die Entwicklung der Domänentopographie mit Anlegen eines Magnetfeldes in y -Richtung. Zur Illustration wurde ein Schnitt in der xy -Ebene gewählt, da in dieser Richtung bei geeigneter Energie und Polarisationsrichtung ($2,65$ eV, χ_{xyy}^{ED} bzw. χ_{yyy}^{MD}) das SHG-Signal der magnetischen Ordnung mit einem Untergrundsignal interferiert, sodass in den Abbildungen zwei verschiedene Domänen durch Kontrast unterschieden werden können. Abbildung 6.12a-c zeigt eine Auswahl von Bildern aus einer Serie von Bildern, die entstanden sind, während das Magnetfeld mit $0,5$ T/min von 7 T nach -7 T geändert wurde.

Beim Anlegen des Feldes entstehen relativ große Domänen. In diesem Fall zeigt die Probe bei 7 T im Wesentlichen zwei große Domänen. Wird das Feld reduziert, ändert sich die Domänentopographie kaum. Erst wenn das Nullfeld durchschritten wird, verschieben sich die Domänenwände und bereits bei einem Gegenfeld von einem Tesla wird ein Zustand erreicht, der sich bis -7 T nicht mehr ändert. Die Zustände bei ± 7 T zeigen eine sehr ähnliche Domänenstruktur. Allerdings hat sich der Kontrast invertiert. Abbildung 6.12d zeigt, dass für das Schaltverhalten der ferromagnetischen Domänen bereits Magnetfelder von deutlich weniger als 1 T ausreichen. Für die Aufnahme dieser Messreihe wurden mehrere Schaltzyklen durchlaufen. Die Domänenverteilung blieb selbst nach mehreren Schaltzyklen erhalten.

Das Untergrundsignal ist nicht verantwortlich für diesen Kontrastwechsel. Bei einem Vorzeichenwechsel des Untergrundsignals wäre der Kontrast beim Nullfelddurchgang

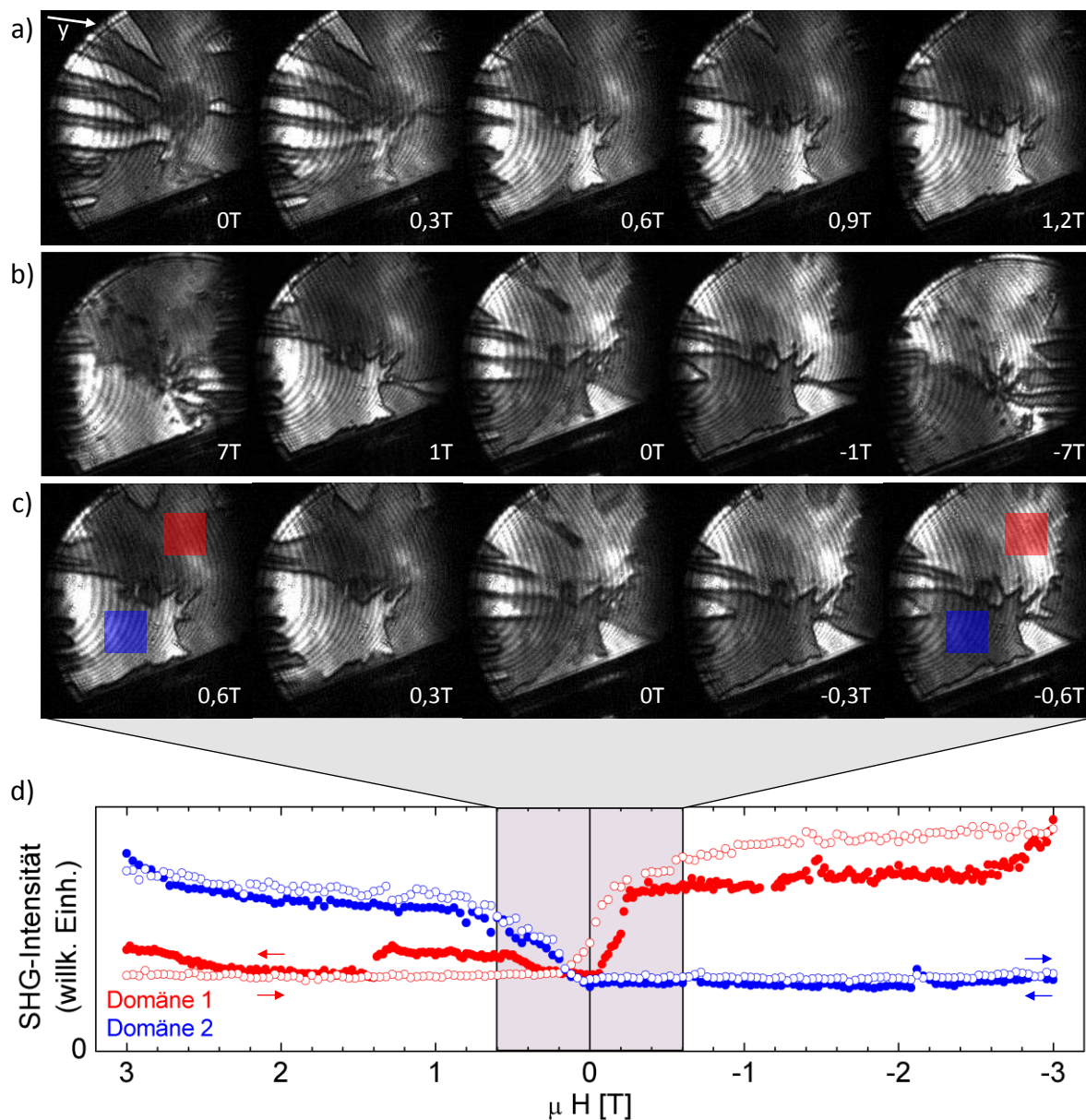


Abbildung 6.12: *Multidomänenzustand schalten* - a) Abgebildet ist der Beginn der feldabhängigen Messung. Das Magnetfeld führt zu einigen Änderungen in der Domänenstruktur. Allerdings ist keine Bevorzugung eines Domänenzustands erkennbar. b) Gezeigt ist die Domänenstruktur beim Durchfahren des Magnetfeldes von 7 T nach -7 T. Die Domänenstruktur ändert sich bei Feldern oberhalb von ± 1 T nicht mehr und unterscheidet sich bei ± 7 T nur um den invertierten Kontrast. c) Die Bewegung der Domänenwände zeigt klar, dass der Kontrastwechsel nicht durch ein geändertes Hintergrundsignal hervorgerufen wird, sondern durch eine Invertierung der Domänenstruktur. d) SHG-Intensitätsmessungen auf selektierten Domänen zeigen, dass zum Schalten Felder von einigen hundert mT genügen und die Domänenstruktur auch nach mehreren Schaltzyklen erhalten bleibt.

komplett verschwunden und die Domänenwände wären nicht gewandert. Damit müsste die Ursache in der magnetischen Ordnung liegen.

Die Magnetisierung unter Berücksichtigung eines Magnetfeldes in y -Richtung wird beschrieben durch:

$$\begin{aligned} M_x &= -\chi_{xx}^0 \mu_{01} \zeta \rho^4 \cos(4\theta) \\ M_y &= \chi_{yy}^0 H_y (1 - 2\mu_5 \zeta^2 \rho^2) \\ M_z &= -\chi_{zz}^0 \mu_{02} \zeta \rho^4 \cos(4\theta) \end{aligned} \quad (6.5)$$

Die Domänenstruktur ohne Feld wird durch die Vorzeichen der spontanen Magnetisierung (M_x, M_z) und damit von den Vorzeichen von ζ und $\cos(4\theta)$ bestimmt. Durch ein externes Magnetfeld werden die Ordnungsparameter ζ und ρ zwar in ihrer Größe beeinflusst, das Vorzeichen bleibt jedoch erhalten. Auch $\cos(4\theta)$ bleibt durch das Feld unbeeinflusst. Da in diesen Richtungen keine weitere Magnetisierung induziert wird, sollte die Domänenstruktur zumindest bezogen auf die xz -Ebene unverändert bleiben. Weiterhin wird durch das Magnetfeld in y -Richtung eine zusätzliche Magnetisierung induziert. Diese Magnetisierung kann sich abhängig vom Vorzeichen des externen Magnetfeldes in unterschiedliche Richtungen ausbilden. Bei einem Wechsel von positiven Magnetfeldern zu negativen Feldern ändert sich gleichermaßen die Richtung der induzierten Magnetisierung. Nach der entsprechend erweiterten Gleichung 6.4 führt der induzierte Beitrag nur zu einer (geringfügigen) Erhöhung des SHG-Signals. Ein Kontrastwechsel lässt sich damit eher nicht erklären. Falls die Magnetisierungsbeiträge jeweils ein eigenes SHG-Signal erzeugen, dann könnten sie gemäß Gleichung 6.6 interferieren.

$$\begin{aligned} I \propto & \left| \mathbf{E}^{sp} + \mathbf{E}^u + \mathbf{E}^{ind} \right|^2 = \underbrace{\left| \mathbf{E}^{sp} \right|^2 + \left| \mathbf{E}^u \right|^2 + 2 \left| \mathbf{E}^{sp} \right| \cdot \left| \mathbf{E}^u \right| \cos \psi_0}_{\text{Beitrag ohne Feld}} \\ & + \underbrace{\left| \mathbf{E}^{ind} \right|^2 + 2 \left| \mathbf{E}^{ind} \right| \cdot \left| \mathbf{E}^{sp} \right| \cos \psi_1 + 2 \left| \mathbf{E}^{ind} \right| \cdot \left| \mathbf{E}^u \right| \cos \psi_2}_{\text{zusätzlicher Beitrag}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Dabei sind \mathbf{E}^i die Amplituden der Signalwellen für die spontane Magnetisierung (sp), den kristallinen Untergrund (u) und die induzierte Magnetisierung (ind) in y -Richtung, und ψ_i beschreibt den Phasenunterschied zwischen den Signalwellen. Verantwortlich für den Kontrast sind die \cos -Terme, wobei man den Term $\propto \cos \psi_2$, der eine einheitliche Phase hat, vernachlässigen kann. Dann hängt die Helligkeit der Domäne nicht mehr von dem Vorzeichen der spontanen Magnetisierung, sondern von der Kombination von induzierter und spontaner Magnetisierung ab. Da die induzierte Magnetisierung aber in jedem Fall in die gleiche Richtung zeigt, wird die Änderung der Domänenstruktur zu Beginn der Bilderserie nicht erklärt. Außerdem müsste während des Kontrastwechsels beim Nullfelddurchgang der Kontrast komplett verschwinden, was aber nicht der Fall ist. Stattdessen verschieben sich die Domänenwände.

Die Beobachtungen im letzten Abschnitt deuteten bereits daraufhin, dass die Symmetrie durch das Magnetfeld auf 1 reduziert wird. Das hat nicht nur zur Folge, dass ein

Magnetisierungsanteil in y -Richtung induziert wird. Für die Berechnung der Gleichgewichtslösung im Rahmen der Landau-Theorie fallen symmetriebedingte Restriktionen weg. Praktisch gelten die Bedingungen $\rho_1 = \rho_2$ und $\theta_1 = \theta_2$ nicht mehr [91]. Wie in Tabelle A.2 dargestellt, gibt es dadurch zusätzliche Invarianten.

Die Verwendung der Invarianten $\sigma_3 \zeta^2 H_y M_u$ in der Entwicklung der freien Energie führt zu einem zusätzlichen Beitrag zur Magnetisierung in der xz -Ebene, der zum Magnetfeld H_y proportional ist. Dieser induzierte Beitrag ist bei einem hinreichend großen Magnetfeld sicherlich geeignet, die Orientierung der Magnetisierung in der xz -Ebene zu ändern. Allerdings müsste sich die lineare Magnetfeldabhängigkeit des induzierten Magnetisierungsbeitrags in einem entsprechenden Intensitätsanstieg des SHG-Signals zeigen. Da das nicht der Fall ist, kann dieser Erklärungsansatz verworfen werden.

Mit Hilfe einer anderen Invarianten, $\sigma_4 \zeta M_y$, lässt sich zeigen, dass sich durch ein Magnetfeld in y -Richtung möglicherweise neben einer feldabhängigen Magnetisierung in y -Richtung $\Delta M_y(H_y)$ noch eine weitere feldunabhängige Magnetisierung in gleicher Richtung $M_y^{H_y \neq 0}$ ausbilden kann. Gleichung 6.7 berücksichtigt beide induzierte Magnetisierungsbeiträge sowie die Aufspaltung des Ordnungsparameters durch die Symmetriebrechung.

$$\begin{aligned} M_x &= -\chi_{xx}^0 \mu_{01} \zeta \rho_1^2 \rho_2^2 \cos(2(\theta_1 + \theta_2)) \\ M_y &= -\chi_{yy}^0 \mu_{03} \zeta (\rho_1^4 \sin(4\theta_1) - \rho_2^4 \sin(4\theta_2)) + \chi_{yy}^0 H_y (1 - \mu_5 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \\ M_z &= -\chi_{zz}^0 \mu_{02} \zeta \rho_1^2 \rho_2^2 \cos(2(\theta_1 + \theta_2)) \end{aligned}$$

$$M_u = M_u^{sp} \quad \text{und} \quad M_y = M_y^{H_y \neq 0} + \Delta M_y(H_y) \quad (6.7)$$

Zur Energieminimierung muss der σ_4 -induzierte feldunabhängige Beitrag jeweils parallel zum angelegten Feld H_y geschaltet werden. Eine solche Anpassung lässt sich zum Beispiel durch einen Orientierungswechsel des Ordnungsparameters ζ realisieren: In Abhängigkeit von der (jeweiligen) Aufspaltung und Orientierung des anderen Ordnungsparameters wird die Orientierung von ζ gebietsweise umgekehrt, sodass zwar die Magnetisierung in y -Richtung eindomänig wird, nicht aber die einzelnen Ordnungsparameter. Wird das Magnetfeld nun umgekehrt, so kehrt sich auch die Magnetisierung in y -Richtung vollständig um, indem diesmal (und auch bei jedem weiteren Schaltvorgang) in allen ζ -Domänen die Orientierung von ζ wechselt.

Die Vorgänge bezüglich der Magnetisierung in y -Richtung werden mit der SHG-Messmethode nicht abgebildet und würden auch, wie bereits beschrieben, das Umpolungsverhalten in Abbildung 6.12 nicht erklären. Jedenfalls zieht der Orientierungswechsel des Ordnungsparameters ζ einen Wechsel der Magnetisierung in der xz -Ebene nach sich. Entscheidend dafür, dass M_u nicht ebenfalls eindomänig wird, ist die unterschiedliche Wirkung der Aufspaltung der Ordnungszustände von η auf die beiden Magnetisierungsbeiträge: Während sich M_u durch die Aufspaltung eher unwesentlich ändert und insbesondere die Orientierung beibehält, beeinflusst die Aufspaltung die Orientierung von $M_y^{H_y \neq 0}$. Mit Orientieren von M_y bildet M_u eine Domänenstruktur

aus, die der räumlichen Verteilung der zwei Aufspaltungsmöglichkeiten von η infolge der Symmetriebrechung entspricht.

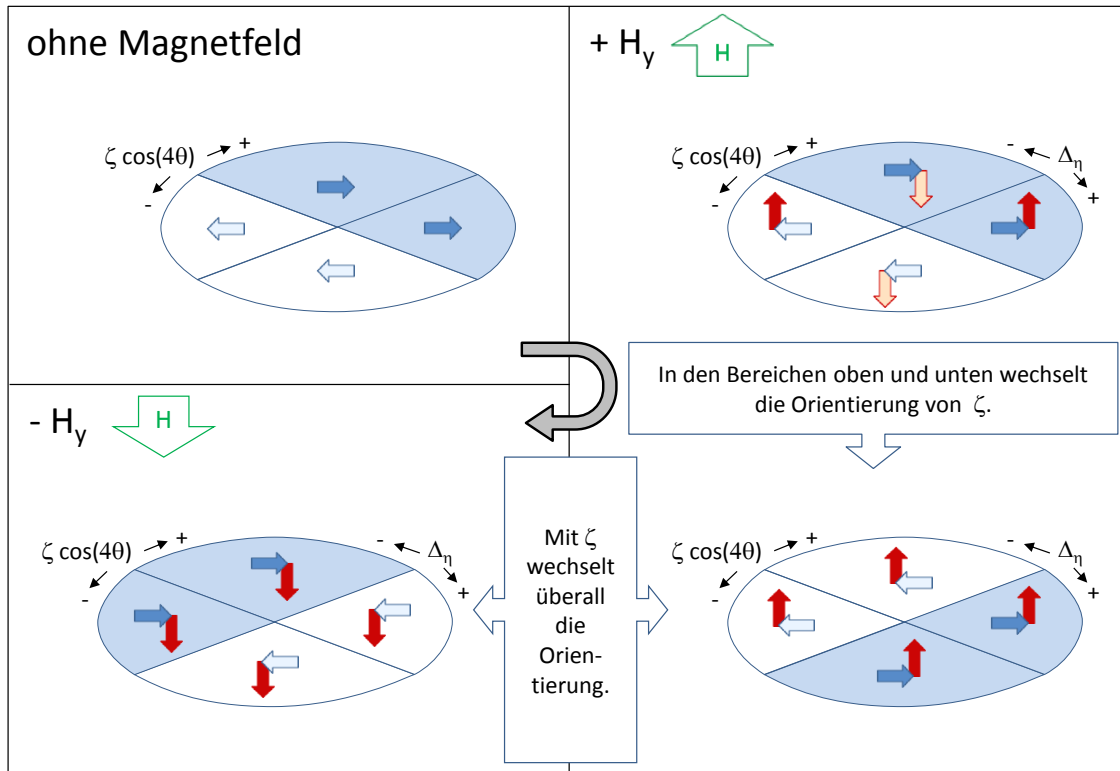


Abbildung 6.13: Erklärung für die Schaltung des Multidomänenzustands - Durch die magnetfeldinduzierte Symmetriereduzierung wird ein feldunabhängiger Magnetisierungsbeitrag in y -Richtung induziert (roter Pfeil). Falls dieser Beitrag dem Magnetfeld entgegengesetzt ausgerichtet ist, wechselt durch Schalten von z.B. ζ die Orientierung der gesamten Magnetisierung, sodass bezüglich M_y ein eindomäniger Zustand erreicht wird. Die Magnetisierung in der xz -Ebene (blauer Pfeil) hingegen bildet eine vieldomänen Zustand aus, welcher der Verteilung der Aufspaltungsdomänen Δ_η entspricht. Die Orientierung in beiden Domänenzuständen wechselt, wenn ζ (über H_y) geschaltet wird.

Kapitel 7

Magnetoelektrische Effekte

Das vorige Kapitel beschäftigte sich mit den vielfältigen Manipulationsmöglichkeiten der magnetischen Ordnung durch Magnetfelder. Neben dieser naheliegenden Beziehung gibt es aber noch weitere Möglichkeiten, auf die magnetische Ordnung Einfluss zu nehmen. Wie in den Abschnitten 2.1.2 und 3.3 beschrieben, besteht in Co_3TeO_6 eine Chance, die magnetische Ordnung durch elektrische Felder zu beeinflussen. Dabei könnte ein elektrisches Feld direkt an die magnetische Ordnung angreifen oder es könnte über die Manipulation der spontanen oder induzierten Polarisation auf die magnetische Ordnung wirken. Das setzt natürlich eine Kopplung zwischen der elektrischen Polarisation und der magnetischen Ordnung voraus, die man aufgrund der bisherigen Beobachtungen als gegeben annehmen darf. Insbesondere wurden bereits ausgeprägte inverse magnetoelektrische Effekte bestätigt [20].

Dieses Kapitel ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Teil wird auf die Wirkung von elektrischen Feldern eingegangen. Da die Polarisation mit der benutzten SHG-Technik nicht direkt beobachtet werden kann, konzentriert sich die Diskussion auf die Änderung der Phasenübergangstemperaturen und der magnetischen Ordnung. Im nachfolgenden Abschnitt kommen kombinierte elektrische und magnetische Felder zum Einsatz. Auf der Basis der vorigen Ausführung kann die Wirkung der kombinierten Felder gegen die Wirkung der einzelnen Felder gegeneinander abgegrenzt werden.

7.1 Elektrische Felder

Nach Abschnitt A.6 gibt es für ein elektrisches Feld zahlreiche Möglichkeiten, die multiferroische Ordnung von Co_3TeO_6 zu manipulieren. Obwohl die SHG-Messmethode keinen Zugang zur Polarisation bietet und damit eine Induzierung einer Polarisation nicht beobachtbar ist, kann man indirekt über die Änderung der Phasenübergangstemperaturen auf die Größe dieser Beiträge schließen. Abbildung 7.1a zeigt (repräsentativ für verschiedene Feldrichtungen) den temperaturabhängigen Verlauf eines SHG-Signals, während ein elektrisches Feld von ca. 350 V/mm in y -Richtung die Probe durchsetzt im Vergleich zur gleichen Messung ohne externes Feld.

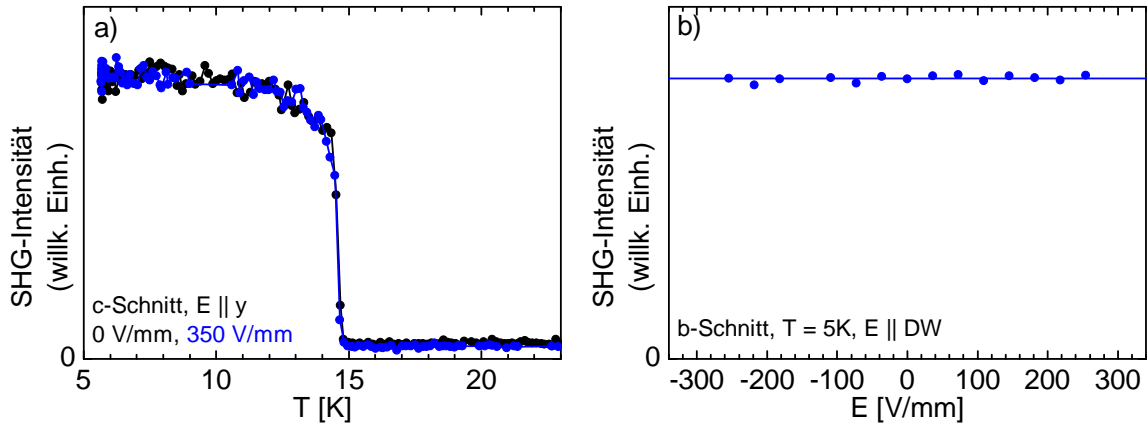


Abbildung 7.1: *Wirkung elektrischer Felder* - a) Phase II zeigt keine Änderungen durch elektrische Felder. Es wird weder eine Magnetisierung induziert, die sich durch einen kontinuierlichen Anstieg oberhalb der bisherigen Phasenübergangstemperatur T_2 äußern würde, noch zeigen die Phasenübergangstemperaturen Wirkung auf elektrische Felder. b) Die fehlende Änderung der Magnetisierung in Phase III lässt schließlich vermuten, dass sämtliche Einflüsse durch elektrische Felder allein als geringfügig oder nicht existent anzunehmen sind.

Offensichtlich zeigt das elektrische Feld keinerlei Wirkung auf die magnetische Ordnung in Phase II. Durch das elektrische Feld wird keine oder eine unterhalb der Nachweischwelle liegende Magnetisierung induziert, sodass man die entsprechenden Parameter in Gleichung A.15 als ungefähr Null annehmen kann. Weiterhin wird die Phasenübergangstemperatur T_2 nicht oder nur unwesentlich verschoben. T_2 hängt zwar von mehreren Beiträgen ab, deren Änderungen sich gegenseitig kompensieren können. Aber angesichts der Tatsache, dass die Beobachtung für verschiedene Feldrichtungen gilt, scheint sich zumindest T_1 nicht durch elektrische Felder manipulieren zu lassen. Schließlich lässt die Feldunabhängigkeit der Magnetisierung (Abbildung 7.1b) vermuten, dass auch die restlichen Parameter vernachlässigbar klein sind. Deshalb bleiben im Folgenden sämtliche Parameter ν_i sowie n_1 bis n_4 unberücksichtigt.

7.2 Kombinierte elektrische und magnetische Felder

In diesem Abschnitt wird der Effekt kombinierter elektrischer und magnetischer Felder beschrieben und diskutiert. Wie in Kapitel 6 dargestellt, gibt es verschiedene, von der Feldrichtung abhängige Wirkungen von Magnetfeldern auf die magnetische Ordnung. Dagegen haben elektrische Felder allein keinen erfassbaren Einfluss auf die magnetische Ordnung. Durch die Kombination beider Felder ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder die Felder wirken unabhängig voneinander, sodass die Beobachtungen unabhängig von etwaigen elektrischen Feldern sind, oder es gibt zusätzliche Effekte, die

ausschließlich auf die Kombination beider Felder zurückzuführen sind.

Änderungen in der Signalstärke durch ein Magnetfeld resultieren wesentlich aus der Verschiebung der Phasenübergangstemperatur T_1 und der Änderung der Kopplung δ zwischen den beiden Ordnungsparametern. Dabei werden die Änderungen durch die Summe einzelner Verschiebungsterme beschrieben, die proportional zum Quadrat der einzelnen Felder sind. Durch kombinierte Felder werden nur bei den Feldkombinationen $E_y H_u$ und $E_u H_y$ zusätzliche Effekte erwartet. In Abschnitt A.7 wird nun angenommen, dass Temperaturänderungen durch die zusätzlichen Terme geringfügig sind und für die Berechnung der Phasenübergangstemperatur nicht berücksichtigt werden müssen. Bestätigt wird diese Annahme durch den Vergleich der Phasenübergangstemperaturen mit und ohne kombinierter, externer Felder (siehe Abbildung 7.2).

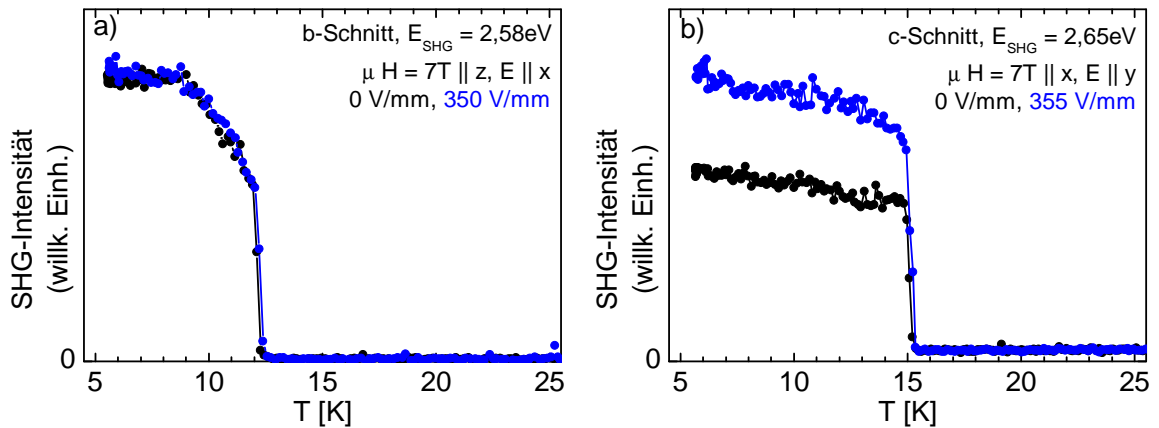


Abbildung 7.2: *Kombinierte Felder und Phasenübergangstemperaturen* - a) Für parallele Felder und Feldkombinationen in der xz -Ebene sind keine zusätzlichen Beiträge vorgesehen. b) Für gekreuzte Felder, die die y -Richtung beinhalten, sind zwar grundsätzlich weitere Beiträge möglich, werden aber nicht beobachtet. Deshalb kann man näherungsweise den Einfluss kombinierter Felder auf die Phasenübergangstemperaturen als Summe der Einzeleffekte beschreiben. Damit können die bisherigen Ausdrücke für die Ordnungsparameter beibehalten werden.

Parallele oder in der xz -Ebene liegende elektrische und magnetische Felder haben in Kombination erwartungsgemäß keinen zusätzlichen Effekt auf die Magnetisierung. Abbildung 7.3 zeigt, dass die beobachtete Manipulation ausschließlich auf das externe Magnetfeld zurückzuführen ist. Bei anliegendem Magnetfeld hat ein zusätzliches elektrisches Feld keine Wirkung. Das gilt sowohl für die Stärke der Magnetisierung als auch für den Einfluss auf die Domänenstruktur.

Es bleiben noch die Fälle $E_y H_u$ und $E_u H_y$ zu diskutieren. Die Signalstärke der SHG-Antwort ist im Wesentlichen konstant und unterscheidet sich somit nicht von den vorhergehenden Ergebnissen (Abbildung 7.4). Bei der Betrachtung der Domänenstruktur fallen jedoch deutliche Domänenwandverschiebungen auf. Während bei einer Feldkombination mit $E \cdot H > 0$ der "dunkle" Domänenzustand dominiert, führen Feldkombi-

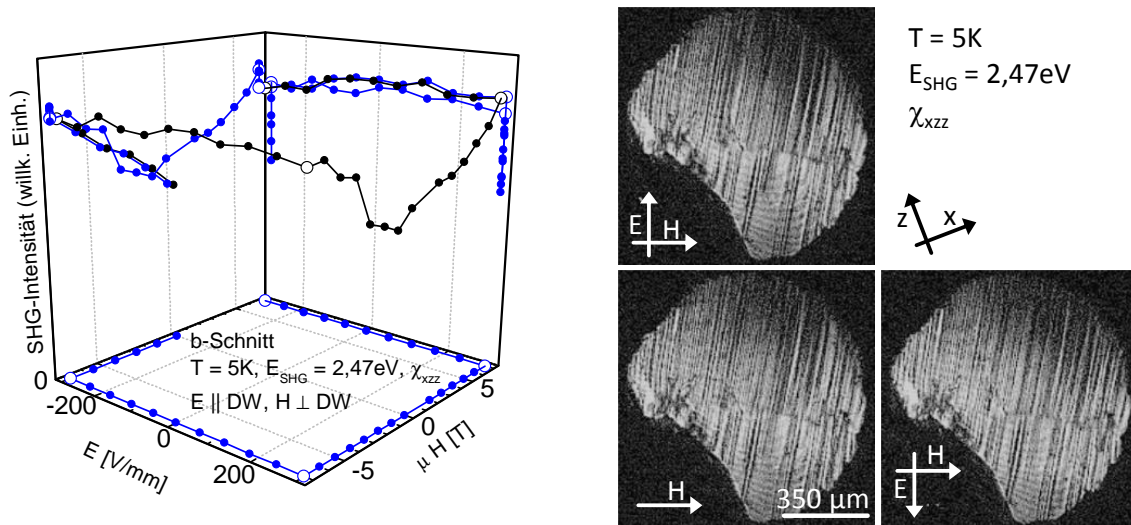


Abbildung 7.3: *Kombinierte Felder ohne Wirkung* - Weder die Stärke der Magnetisierung noch die Domänenstruktur werden durch ein externes elektrisches Feld geändert, das parallel zum Magnetfeld liegt. Das Gleiche gilt für Feldkombinationen, die in der xz -Ebene liegen. (Die blauen Datenpunkte sind Projektionen der schwarzen Messwerte auf die Hauptebenen.)

nationen mit $E \cdot H < 0$ zu überwiegend "hellen" Domänenzuständen. Einige der Domänenwände erscheinen unscharf und blass, wodurch der Eindruck entsteht, dass die Domänenwände während der Belichtungszeit in Bewegung waren.

Weitere Messungen (dargestellt in Abbildung 7.5) belegen, dass es mit dieser Feldkombination ($E||y$ und $H||x$) möglich ist, gezielt eine der beiden eindomänigen Zustände zu erzeugen. Dazu wurde die Signalstärke eines über die ganze Probe kumulierten SHG-Beitrags mit interferenzerzeugtem Helligkeitsunterschied zwischen verschiedenen Domänen aufgenommen. Da sich die Stärke des SHG-Signals nicht mit der Änderung des elektrischen Feldes ändert, bildet die beobachtete Signaländerung direkt die Änderung der Anteile der beiden Domänenzustände ab. Die Änderung der Signalstärke beim Anlegen eines externen Magnetfeldes ist durch die Diskussion in Kapitel 6 bekannt, so dass der Verlauf entsprechend korrigiert werden kann. Bei genügend hohen Feldern erreicht die Hystereseurve jeweils einen Sättigungszustand. Die zugehörigen, raum aufgelösten Aufnahmen der Domänetopographie bestätigen jeweils, dass ein eindomäniger Zustand bezüglich der magnetischen Ordnung erreicht worden ist. Der zeitliche Aufwand für die Aufnahme eines kompletten Hysteresezyklus beträgt ≥ 2 h. Wird das Feld schneller durchfahren, dann kommt es zu einer Verzögerung in der Reaktion der Domänenstruktur. Das führt einerseits zu einem verschmierten Erscheinungsbild der Kurve, und andererseits tritt die Sättigung scheinbar erst bei höheren Feldern ein.

Jedes Feld für sich ist nicht in der Lage, den Domänenzustand zu ändern. Die Beobachtung muss also durch die Kombination beider Felder ermöglicht werden. Offenbar ändert eines der Felder relevante Größen wie Magnetisierung, Polarisation oder Ordnungsparameter, sodass das andere Feld eine bessere Wirkung erzielen kann (siehe

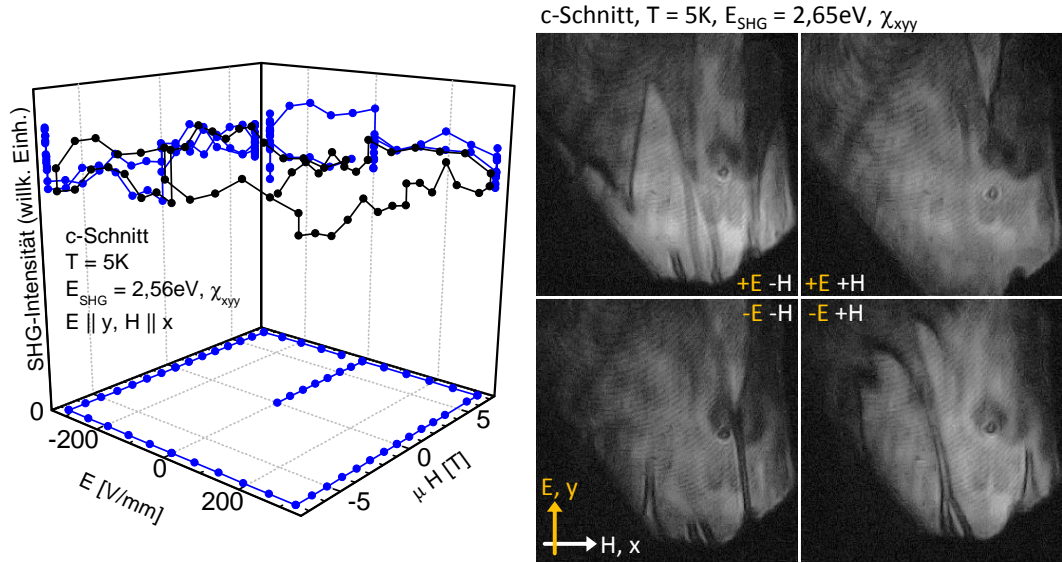


Abbildung 7.4: *Gekreuzte Felder mit $E||y$* - Die Signalstärke des SHG-Lichts zeigt keine zusätzlichen Effekte durch die Verwendung von kombinierten Feldern ($E||y$ und $H||x$), solange man SHG-Beiträge ohne Kontrastfähigkeit verwendet. Dagegen weist die Domänentopographie auf erhebliche Bewegung der Domänenwände hin. Die teilweise unscharfen Konturen der Domänenwände und die Verteilung der Domänenzustände (hell/dunkel) deuten darauf hin, dass zwar Domänenzustände geschaltet werden, der Gleichgewichtszustand aber während der Aufnahme noch nicht erreicht worden ist. (Die blauen Datenpunkte sind Projektionen der schwarzen Messwerte auf die Hauptebenen.)

Abbildung 3.6). In Gleichung 7.1 sind alle Beiträge zur Magnetisierung, die spontan oder unter dem Einfluss der externen Felder (E_y , H_x) auftreten, berücksichtigt.

$$\begin{aligned}
 M_x &= -\chi_{xx}^0 \mu_{01} \rho^4 \zeta \cos(4\theta) - \chi_{xx}^0 E_y \zeta (n_1 + 2n_5 \rho^2) + \chi_{xx}^0 H_x (1 - \mu_1 \zeta^2 - 2\mu_4 \zeta^2 \rho^2) \\
 M_y &= 0 \\
 M_z &= \underbrace{-\chi_{zz}^0 \mu_{02} \rho^4 \zeta \cos(4\theta)}_{M^{sp}} - \underbrace{\chi_{zz}^0 E_y \zeta (n_2 + 2n_6 \rho^2)}_{M(\mathbf{E})} + \underbrace{\chi_{xx}^0 H_x (1 - \mu_1 \zeta^2 - 2\mu_4 \zeta^2 \rho^2)}_{M(\mathbf{H})}
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Das Schaltverhalten in Abbildung 7.5 lässt sich vollständig durch die Existenz von $\mathbf{M}(\mathbf{E})$ erklären. Der durch das elektrische Feld induzierte Magnetisierungsbeitrag wird mit Anlegen des elektrischen Feldes so groß, dass er mit einem gleichzeitigen Magnetfeld geschaltet werden kann. Das Schalten geschieht hierbei durch Umpolung von ζ . Falls die Bereiche mit gleichem $\cos 4\theta$ im Vergleich zur betrachteten Probenoberfläche groß sind, dann nimmt mit ζ auch die spontane Magnetisierung einen eindomänigen Zustand ein. Ein Wechsel eines der angelegten Felder führt dann über vollständiges Invertieren des ζ -Zustands zu einem eindomänigen Zustand von M^{sp} mit entgegengesetzter Orientierung.

Eine vergleichbare Argumentation lässt sich mit den induzierten Beiträgen zur Polarisation P_y nach Gleichung A.10 führen. Dazu müssten insbesondere die Beiträge mit

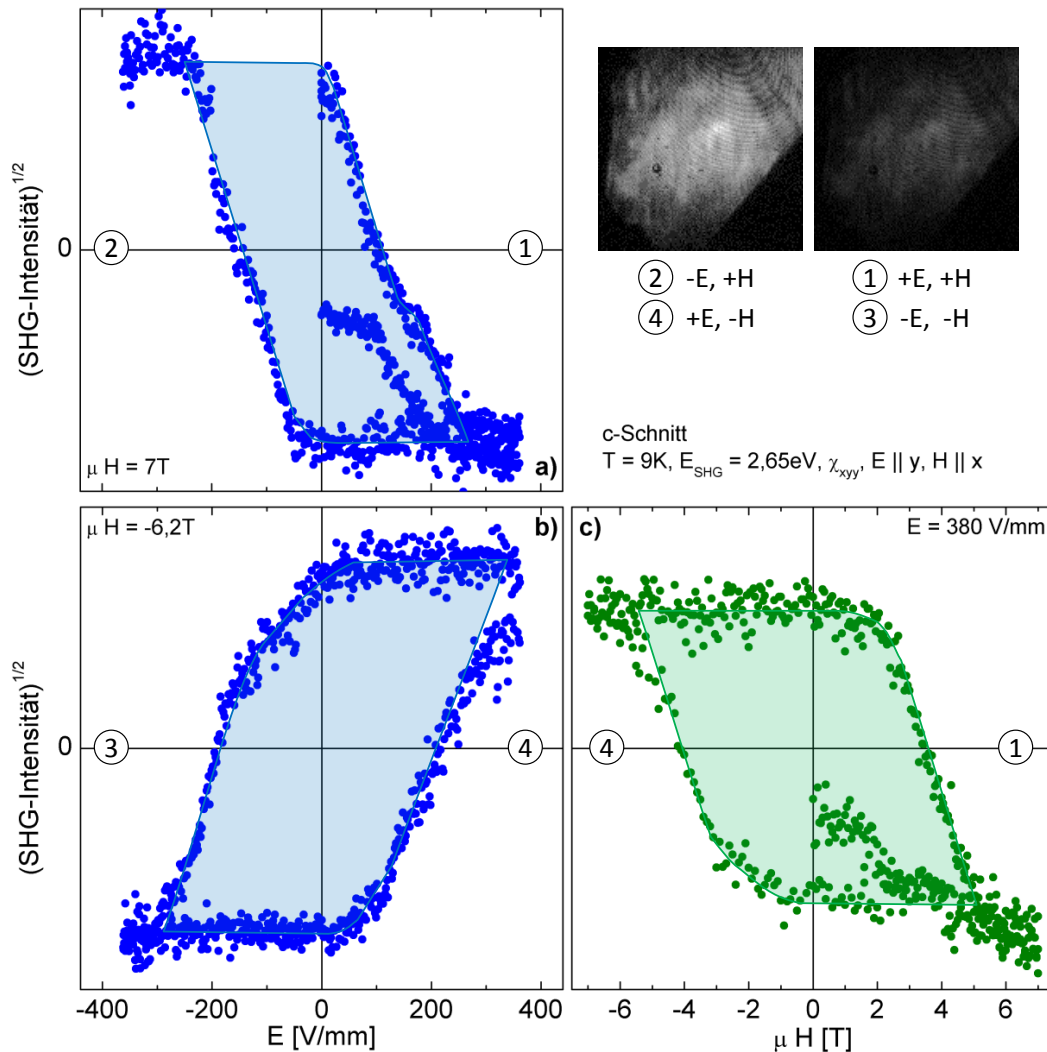


Abbildung 7.5: Schalten zwischen eindomänen Zuständen - Durch die Kombination von Feldern ($E||y$ und $H||x$) lässt sich ein eindomäiger Zustand erzeugen. Ein Wechsel der Orientierung eines Feldes führt unter Beibehaltung des anderen Feldes zu einem Wechsel des Domänenzustands. Der einfachste Zusammenhang zwischen der Orientierung des Domänenzustands und der externen Felder ist die Beschreibung der Orientierung durch das Produkt der beiden Felder. Dabei gibt die Theorie vor, welche Kombinationen von Feldern einen Einfluss ausüben können.

den Koeffizienten m_i signifikant von Null verschieden sein. Über Pyrostrommessungen mit entsprechendem externen Magnetfeld lassen sich die relativen Größenordnungen der Koeffizienten m_5 bis m_8 bestimmen. Abbildung 7.6 zeigt einen Vergleich zwischen den berechneten induzierten Polarisierungen und den Messwerten (aus [20]). Dabei wurde für die Koeffizienten m_1 bis m_4 einen Wert von Null angenommen, da in Phase II keine nennenswerte induzierte Polarisation beobachtet wird. Eine Reproduktion der Daten gelingt auch ohne Berücksichtigung einer spontanen Polarisation relativ gut. Daraus

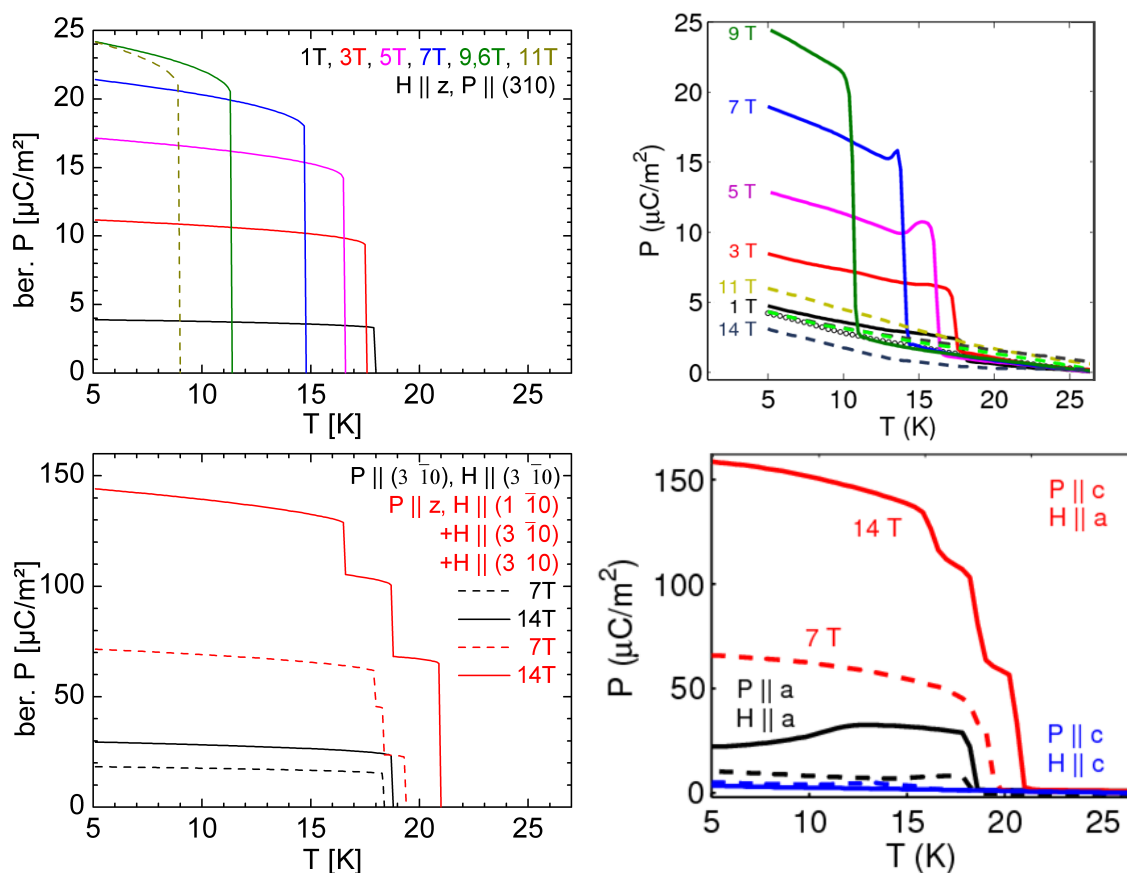


Abbildung 7.6: *Induzierte Polarisation* - Die berechnete Polarisation, die sich aus der Anwendung der Gleichungen A.10 ergibt, stimmen recht gut mit den Beobachtungen aus [20] überein. Die Polarisation wird durch das externe Magnetfeld induziert.

kann man allerdings nicht schließen, dass es keine spontane Polarisation gibt.

Die Abhängigkeit des Domänenzustands vom Produkt $E \cdot H$ der beiden Felder zeigt sich noch einmal deutlich, wenn man den Einfluss der Felder auf den Ordnungsparameter über die Änderung der freien Energie untersucht. Durch die Kombination der gekreuzten Felder tragen weitere Beiträge, die das Produkt $E \cdot H$ enthalten, zur freien Energie bei (vgl. hierzu Anhang A.7). Diese Beiträge, führen zu einer asymmetrischen Änderung des Gleichgewichtswertes von ζ . Bei ausreichend hohen Feldstärken wird einer der beiden Gleichgewichtszustände von ζ instabil, so dass das Material bezüglich des Ordnungsparameters ζ einen eindomänen Zustand annimmt. Abbildung 7.7 zeigt eine solche Wirkung auf F' . Eine Verschiebung des Graphen von F' findet ausschließlich bei den erwarteten Feldkombinationen statt und mit den abgeschätzten Koeffizienten ist der berechnete magnetoelektrische Effekt für die Feldkombination E_y und H_x , in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, am stärksten.

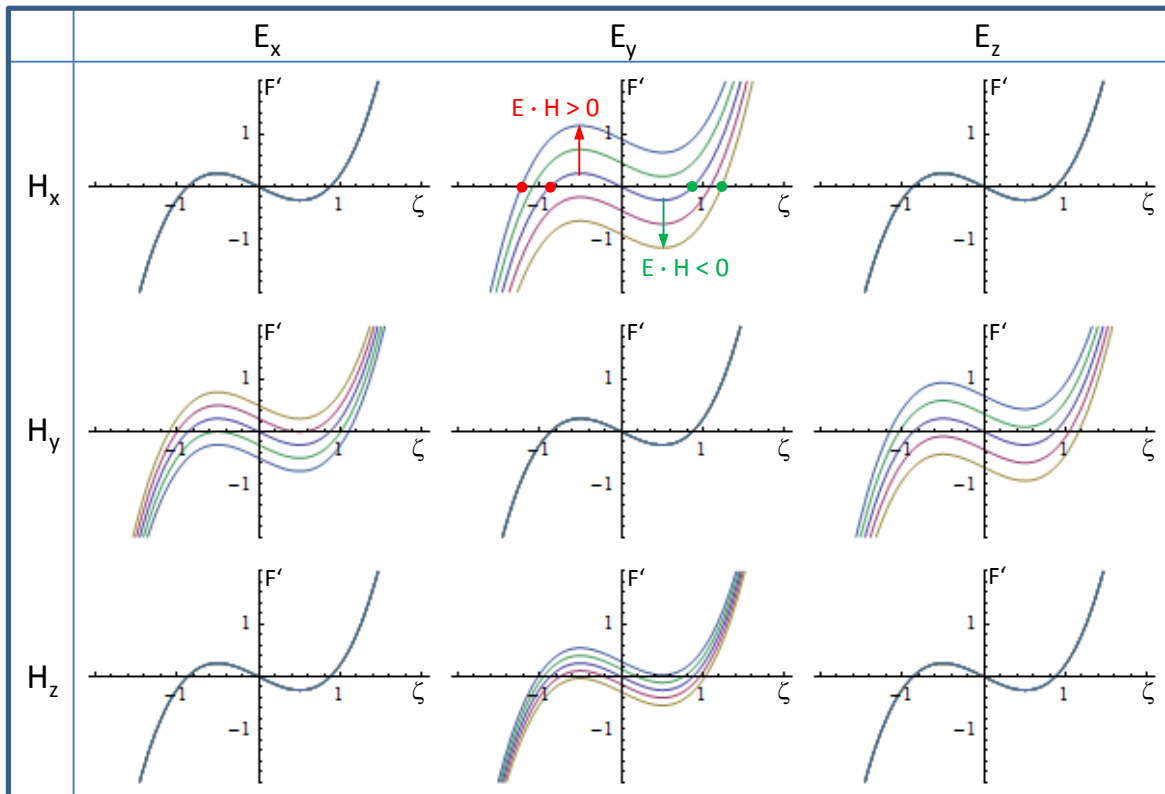


Abbildung 7.7: *Theoretische Wirkung kombinierter Felder auf ζ* - Dargestellt ist die Ableitung der freien Energie nach ζ . Die Nullstellen mit positiver Steigung entsprechen den Gleichgewichtswerten für ζ . Durch die kombinierte Wirkung der Felder wird der Graph derart verschoben, dass - abhängig vom Vorzeichen des Produktes $E \cdot H$ - einer der beiden Gleichgewichte instabil wird. Dabei beschränkt sich die Wirkung auf gekreuzte Feldkombinationen, die die y -Richtung enthalten.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die magnetische Ordnung von Kobalttellurat unter dem Einfluss externer magnetischer und elektrischer Felder untersucht.

Kobalttellurat zeigt eine Serie von inkommensurablen und kommensurablen magnetischen Ordnungen. Die Sequenz endet in einer Phase mit einer komplexen magnetischen Ordnung, die durch zwei unabhängige Propagationsvektoren beschrieben wird. Trotz intensiver Bemühungen konnte bislang die magnetische Spinstruktur in dieser Tieftemperaturphase nicht vollständig aus Neutronenstreuexperimenten ermittelt werden. Der Übergang in diese Phase wird durch sehr stark ausgeprägte Diskontinuitäten in der Magnetisierung und Dielektrizitätskonstante charakterisiert. Die Beobachtungen deuten insgesamt darauf hin, dass mit diesem Übergang die Symmetrie gebrochen wird und damit die Möglichkeit für die Ausbildung einer spontanen Polarisation gegeben ist. Mit Pyrostrommessungen konnte zwar bisher keine spontane Polarisation nachgewiesen werden, das Material zeigt aber unter dem Einfluss eines Magnetfeldes ausgeprägte inverse magnetoelektrische Effekte.

Die Verwendung der SHG-Messmethode hat sich in Bezug auf die Untersuchung der magnetischen Ordnung in der Tieftemperaturphase als wirkungsvoll herausgestellt. Insbesondere die räumlich aufgelöste Spektroskopie lieferte neue Erkenntnisse über das Verhalten der magnetischen Ordnung von Kobalttellurat unter äußeren Einflüssen. Durch die Verwendung der Landau-Theorie, die eine rein phänomenologische Beschreibung bietet, können die empirischen Beobachtungen in einem theoretischen Rahmen diskutiert werden, ohne die genauen mikroskopischen Vorgänge zu kennen. Das vorgestellte, theoretische Modell liefert mögliche Beschreibungen sowohl für die beobachteten Magnetisierungen und Polarisationen in [20] als auch für die in dieser Arbeit vorgestellten Beobachtungen.

Ein mit der multiferroischen Ordnung assoziiertes SHG-Signal tritt ausschließlich in der Tieftemperaturphase auf und weist damit auf eine Symmetriebrechung hin. Nachdem das Signal eindeutig der magnetischen Ordnung zugeordnet werden konnte, lassen die nicht verschwindenden Beiträge des Suszeptibilitätstensors nur den Schluss zu, dass die Symmetrie von $2'/m$ nach $2'$ gebrochen wird. Das Ergebnis wird durch die Datenanalyse von Neutronenstreuexperimenten gestützt.

Temperaturabhängige Messungen mit externen Magnetfeldern in verschiedenen Richtungen in der xz -Ebene haben ergeben, dass das Bezugssystem der magnetischen Ordnung um ca. 33° gegen das kristallographische Bezugssystem verdreht ist. Die streifenförmigen Domänenstrukturen in der xz -Ebene zeichnen ebenfalls diese Richtung aus. Im Übrigen stimmen Theorie und Beobachtung darin überein, dass der Zusammenhang zwischen Phasenübergangstemperatur und Magnetfeld als annähernd quadratisch beschrieben werden kann.

Im Gegensatz zu den anderen Feldrichtungen wird mit einem Magnetfeld entlang der Streifendomänen ein eindomäniger Zustand erreicht. Die Abschwächung der Magnetisierung erhöht zusätzlich den relativen Anteil der induzierten Magnetisierung an der Gesamtmagnetisierung. Nach Wegnahme des Feldes kehrt das Material wieder in einen gemischten Domänenzustand zurück.

Mit einem Magnetfeld in y -Richtung war es möglich, eine Multidomänenstruktur als Gesamtzustand zu invertieren. Die Beobachtung lässt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, dass das Magnetfeld die Symmetrie der magnetischen Ordnung auf 1 reduziert. Bereits die temperaturabhängigen Messungen wiesen auf eine mögliche Symmetriebrechung hin. Dadurch wird der Magnetisierung eine Domänenstruktur aufgeprägt, die mit den Aufpaltungszuständen assoziiert werden kann. Die Zustände lassen sich mit dem Magnetfeld, das einen Orientierungswechsel bei einem der beiden Ordnungsparameter bewirkt, unter Beibehaltung der Domänentopographie invertieren.

Elektrische Felder haben keinen beobachtbaren Einfluss auf die magnetische Ordnung. Deshalb lassen sich Effekte, die auf die Wirkung von kombinierten Feldkombinationen zurückzuführen sind, leicht von den Effekten einzelner Felder unterscheiden.

Durch die Kombination von gekreuzten Feldern, insbesondere mit der Feldkombination E_y und H_x , war es möglich, einen eindomänigen Zustand zu erzeugen. Dieser blieb auch nach Wegnahme der Felder erhalten. Ein Wechsel dieses Zustands ist sowohl mit dem Wechsel der Orientierung des Magnetfeldes als auch des elektrischen Feldes möglich, wobei der Schaltvorgang für die gewählten Feldstärken mehr als eine Stunde dauert. Das so gezeigte magnetoelektrische Polen lässt sich im Rahmen der Landau-Theorie erklären.

Anhang A

Landau-Theorie - Berechnungen

A.1 Berechnung der IR

Für Symmetrie C2/c1' sind folgende Symmetrieeoperationen relevant: C_1 (Identität), I (Inversion), U_y (Rotation um y Achse), m_y (Spiegelung an Ebene senkrecht zu y) und T (Zeitumkehr). Die zugehörigen Transformationsmatrizen (siehe z.B. [87]) lauten:

$$\begin{array}{cccc} g_{C_1} & g_{Inv} & g_{U_y} & g_{m_y} \\ \hline \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

Die k -Vektoren in Phase I und Phase III haben die Form: $\vec{k} = (0, k_y, k_z)$. Die Elemente des Sterns werden durch die Anwendung der Symmetrieeoperationen auf den k -Vektor ermittelt. Der Stern enthält eine Gruppe von Vektoren derart, dass sie bezüglich der invarianten Symmetrieeoperationen der Kristallstruktur abgeschlossen ist.

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= g_{C_1} \cdot \vec{k} = (0, k_y, k_z) \\ \vec{k}_2 &= g_I \cdot \vec{k} = (0, -k_y, -k_z) \\ \vec{k}_3 &= g_{U_y} \cdot \vec{k} = (0, k_y, -k_z) \\ \vec{k}_4 &= g_{m_y} \cdot \vec{k} = (0, -k_y, k_z) \end{aligned}$$

Die irreduzible Darstellung transformiert genauso wie der Repräsentant des Ordnungsparameters. Die Darstellung beschreibt ebenso das Verhalten des k -Vektors. Aus der Wirkung der Symmetrieeoperationen auf den k -Vektor lassen sich umgekehrt die nicht verschwindenden Einträge der irreduziblen Darstellung bestimmen. Ein Eintrag $D_{k_i k_j}$

ist von Null verschieden, wenn $g(k_i) = k_j$, z.B.

$$\begin{aligned}
 g_I \cdot \vec{k}_1 &= (0, -k_y, -k_z) = \vec{k}_2 \\
 g_I \cdot \vec{k}_2 &= (0, k_y, k_z) = \vec{k}_1 \\
 g_I \cdot \vec{k}_3 &= (0, -k_y, k_z) = \vec{k}_4 \\
 g_I \cdot \vec{k}_4 &= (0, k_y, -k_z) = \vec{k}_3 \\
 g_{U_y} \cdot \vec{k}_1 &= (0, k_y, -k_z) = \vec{k}_3 \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

Die Ordnungsparameter η_i transformieren genauso wie die \vec{k}_i -Vektoren.

$$\begin{array}{cccc}
 \{C_1 | 000\} & \{I | 000\} & \{U_y | 00\frac{c}{2}\} & \{m_y | 00\frac{c}{2}\} \\
 \hline
 \begin{pmatrix} \cdot & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cdot & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cdot & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cdot & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Die Bestimmung der Beträge der von Null verschiedenen Einträge können wie folgt ermittelt werden. Es gilt: $D_{k_i k_j}(g) = B^{-1}gA$ mit A ist die Operation, die von \vec{k} nach \vec{k}_i führt, B von \vec{k} nach \vec{k}_j . Z.B.

$$\begin{aligned}
 D_{k_2 k_4}(U_y) &= \{m_y | 00\frac{c}{2}\}^{-1} \{U_y | 00\frac{c}{2}\} \{I | 000\} = \{m_y | 00\frac{c}{2}\}^{-1} \{m_y | 00\frac{c}{2}\} = \{C_1 | 000\} \Rightarrow 1 \\
 D_{k_4 k_1}(m_y) &= \{C_1 | 000\}^{-1} \{m_y | 00\frac{c}{2}\} \{m_y | 00\frac{c}{2}\} = \{C_1 | 000\} \{C_1 | 00c\} = \{C_1 | 00c\} \Rightarrow e^{ik_z c} \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

Zusammen mit der Zeitumkehr T und den Translationen $\vec{t}_1 = (\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0)$, $\vec{t}_2 = (\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, 0)$ und $\vec{t}_3 = (0, 0, c)$ lautet die vollständige Darstellung mit $\epsilon = \exp ik_z c$ und $\omega = \exp ik_y \frac{b}{2}$:

$$\begin{array}{cccc}
 \{C_1 | 000\} & \{I | 000\} & \{U_y | 00\frac{c}{2}\} & \{m_y | 00\frac{c}{2}\} \\
 \hline
 \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \epsilon^* & \\ & & & \epsilon \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \epsilon^* & \\ & & & \epsilon \end{pmatrix} \\
 T & \{1 | \frac{a}{2} \frac{b}{2} 0\} & \{1 | \frac{a}{2} - \frac{b}{2} 0\} & \{1 | 00c\} \\
 \hline
 \begin{pmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \omega & & & \\ & \omega^* & & \\ & & \omega & \\ & & & \omega^* \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \omega^* & & & \\ & \omega & & \\ & & \omega^* & \\ & & & \omega \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \epsilon & & & \\ & \epsilon^* & & \\ & & \epsilon^* & \\ & & & \epsilon \end{pmatrix}
 \end{array}$$

A.2 Zur Bestimmung von Invarianten

Aus den irreduziblen Darstellungen folgt direkt das Verhalten der Repräsentanten der Ordnungsparameter. Tabelle A.1 gibt einen Überblick. Gesucht werden nun Produkte aus den Ordnungsparametern und ggf. Magnetisierung, Polarisation oder externer Felder, wobei die Produkte invariant gegenüber allen aufgeführten Symmetrioperationen sein sollen und deshalb nachfolgend Invariante genannt werden. Sowohl ζ als auch H_i/M_i und E_i/P_i sind invariant bezüglich Translationen. Deshalb werden in einem ersten Schritt diejenigen Produkte aus η_i gebildet, die die Translationsinvarianz erfüllen. Offensichtlich sind auf jeden Fall Produkte mit einer geraden Anzahl von η_i erforderlich, wodurch alle relevanten Produkte invariant bezüglich Zeitumkehr sind. Die Vorzeichen der Translationen schränken die Kombinationsmöglichkeiten weiter ein. Erlaubt sind z.B. $\eta_1\eta_1^*$ oder η_1^4 nicht aber $\eta_1\eta_2$. Weiterhin sollten die Produkte invariant gegenüber den übrigen Symmetrioperationen sein. Z.B. ist $\eta_1\eta_1^*$ zwar invariant gegenüber I aber nicht gegenüber U_y oder m_y . Schließlich lassen sich die Invarianten durch Summen- oder Differenzbildung aus den jeweils beteiligten Produkten bilden.

| | C_1 | I | U_y | m_y | T | t_1 | t_2 | t_3 |
|------------|------------|--------------|------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| η_1 | η_1 | η_1^* | η_2 | η_2^* | $-\eta_1$ | $i\eta_1$ | $-i\eta_1$ | $i\eta_1$ |
| η_1^* | η_1^* | η_1 | η_2^* | η_2 | $-\eta_1^*$ | $-i\eta_1^*$ | $i\eta_1^*$ | $-i\eta_1^*$ |
| η_2 | η_2 | $-i\eta_2^*$ | η_1 | $-i\eta_1^*$ | $-\eta_2$ | $i\eta_2$ | $i\eta_2$ | $-i\eta_2$ |
| η_2^* | η_2^* | $i\eta_2$ | η_1^* | $i\eta_1$ | $-\eta_2^*$ | $-i\eta_2^*$ | $-i\eta_2^*$ | $i\eta_2^*$ |
| ζ | ζ | $-\zeta$ | $-\zeta$ | ζ | $-\zeta$ | ζ | ζ | ζ |

Tabelle A.1: *Symmetrieverhalten der Ordnungsparameter in Phase III.*

In Tabelle A.3 sind alle Kompositionen (Invarianten) bis zur sechsten Ordnung zusammengestellt. In einer zweiten Gruppe sind Kompositionen des Ordnungsparameters η_i aufgelistet, die zwar nicht invariant gegenüber den Symmetrioperationen sind, die aber durch die Anwendung der Operation höchstens das Vorzeichen ändern. In diesem Fall ist es unter günstigen Umständen möglich, durch Kombination mit ζ oder anderen relevanten Größen eine Invariante zu bilden.

Für die Ermittlung der Beiträge zur freien Energie kann man Invarianten als Produkt der Größen in Tabelle A.3 (links) bilden. Dabei stehen σ_1 und σ_2 stellvertretend für die entsprechenden Terme in Tabelle A.2. Zur Beschreibung der Ordnungsparameter selbst, insbesondere die Temperaturabhängigkeit, verwendet man ausschließlich ζ für Phase II bzw. ζ in Verbindung mit σ_1 oder σ_2 in Phase III. Für die Beschreibung der Magnetisierung bzw. Polarisation in Phase III benötigt man Produkte aus den beiden Ordnungsparametern und M_i bzw. P_i . Und schließlich sind H_i bzw. E_i mit einzubeziehen, wenn der Einfluss externer Felder diskutiert werden soll. Mögliche Beiträge zur freien Energie sind in Tabelle A.3 (rechts) zusammengestellt.

| a) | b) | c) | d) |
|------------|---|--|--|
| σ_1 | $\eta_1\eta_1^* + \eta_2\eta_2^*$ $(\eta_1\eta_1^*)^2 + (\eta_2\eta_2^*)^2$ $(\eta_1\eta_1^*)(\eta_2\eta_2^*)$ $\eta_1^4 + \eta_1^{*4} + \eta_2^4 + \eta_2^{*4}$ $(\eta_1\eta_2)^2 - (\eta_1^*\eta_2^*)^2$ $(\eta_1\eta_1^*)^3 + (\eta_2\eta_2^*)^3$ $(\eta_1\eta_1^*)(\eta_2\eta_2^*)(\eta_1\eta_1^* + \eta_2\eta_2^*)$ $\eta_1^5\eta_1^* + \eta_1^{*5}\eta_1 + \eta_2^5\eta_2^* + \eta_2^{*5}\eta_2$ $\eta_1^4\eta_2\eta_2^* + \eta_2^4\eta_1\eta_1^* + \eta_1^{*4}\eta_2\eta_2^* + \eta_2^{*4}\eta_1\eta_1^*$ $\eta_1^3\eta_2^2\eta_1^* - \eta_1^{*3}\eta_2^{*2}\eta_1 + \eta_2^3\eta_1^2\eta_2^* - \eta_2^{*3}\eta_1^{*2}\eta_2$ | $\rho_1^2 + \rho_2^2$ $\rho_1^4 + \rho_2^4$ $\rho_1^2\rho_2^2$ $2(\rho_1^4 \cos 4\theta_1 + \rho_2^4 \cos 4\theta_2)$ $2i(\rho_1^2\rho_2^2 \sin 2(\theta_1 + \theta_2))$ $\rho_1^6 + \rho_2^6$ $\rho_1^4\rho_2^2 + \rho_1^2\rho_2^4$ $2\rho_1^6 \cos 4\theta_1 + 2\rho_2^6 \cos 4\theta_2$ $\rho_1^4\rho_2^2 \cos 4\theta_1 + \rho_1^2\rho_2^4 \cos 4\theta_2$ $i(\rho_1^2 + \rho_2^2)\rho_1^2\rho_2^2 \sin 2(\theta_1 + \theta_2)$ | $2\rho_e^2$ $2\rho_e^4$ ρ_e^4 $4\rho_e^4 \cos 4\theta_e$ $2i\rho_e^4 \sin 4\theta_e$ $2\rho_e^6$ $2\rho_e^6$ $4\rho_e^6 \cos 4\theta_e$ $2\rho_e^6 \cos 4\theta_e$ $2i\rho_e^6 \sin 4\theta_e$ |
| σ_2 | $(\eta_1\eta_2^*)^2 + (\eta_1^*\eta_2)^2$ $(\eta_1\eta_2)^2 + (\eta_1^*\eta_2^*)^2$ $\eta_1^4 - \eta_1^{*4} + \eta_2^4 - \eta_2^{*4}$ $\eta_1^3\eta_2^{*2}\eta_1^* + \eta_1^{*3}\eta_2^2\eta_1 + \eta_2^3\eta_1^{*2}\eta_2^* + \eta_2^{*3}\eta_1^2\eta_2$ $\eta_1^3\eta_2^2\eta_1^* + \eta_1^{*3}\eta_2^{*2}\eta_1 + \eta_2^3\eta_1^2\eta_2^* + \eta_2^{*3}\eta_1^{*2}\eta_2$ $\eta_1^5\eta_1^* - \eta_1^{*5}\eta_1 + \eta_2^5\eta_2^* - \eta_2^{*5}\eta_2$ $\eta_1^4\eta_2\eta_2^* + \eta_2^4\eta_1\eta_1^* - \eta_1^{*4}\eta_2\eta_2^* - \eta_2^{*4}\eta_1\eta_1^*$ | $2(\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\theta_1 - \theta_2))$ $2(\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\theta_1 + \theta_2))$ $2i(\rho_1^4 \sin 4\theta_1 + \rho_2^4 \sin 4\theta_2)$ $(\rho_1^2 + \rho_2^2)\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\theta_1 - \theta_2)$ $(\rho_1^2 + \rho_2^2)\rho_1^2\rho_2^2 \cos 2(\theta_1 + \theta_2)$ $\rho_1^6 i \sin 4\theta_1 + \rho_2^6 i \sin 4\theta_2$ $\rho_1^4\rho_2^2 i \sin 4\theta_1 + \rho_1^2\rho_2^4 i \sin 4\theta_2$ | $2\rho_e^4$ $2\rho_e^4 \cos 4\theta_e$ $4i\rho_e^4 \sin 4\theta_e$ $2\rho_e^6$ $2\rho_e^6 \cos 4\theta_e$ $2i\rho_e^6 \sin 4\theta_e$ $2i\rho_e^6 \sin 4\theta_e$ |
| σ_3 | $\eta_1\eta_1^* - \eta_2\eta_2^*$ $(\eta_1\eta_1^*)^2 - (\eta_2\eta_2^*)^2$ $\eta_1^4 + \eta_1^{*4} - \eta_2^4 - \eta_2^{*4}$ $(\eta_1\eta_2^*)^2 - (\eta_1^*\eta_2)^2$ | $\rho_1^2 - \rho_2^2$ $\rho_1^4 - \rho_2^4$ $2(\rho_1^4 \cos 4\theta_1 - \rho_2^4 \cos 4\theta_2)$ $2i(\rho_1^2\rho_2^2 \sin 2(\theta_1 - \theta_2))$ | 0 0 0 0 |
| σ_4 | $\eta_1^4 - \eta_1^{*4} - \eta_2^4 + \eta_2^{*4}$ | $\rho_1^4 i \sin 4\theta_1 - \rho_2^4 i \sin 4\theta_2$ | 0 |

Tabelle A.2: *Kompositionen mit η_i* - a) σ_1 enthält Invarianten. Die Ausdrücke in σ_2 sind nicht invariant bezüglich I und m_y . Die Ausdrücke in σ_3 und σ_4 sind ebenfalls nicht bezüglich aller Symmetrioperationen I , U_y und m_y invariant (vgl. Tabelle A.3). c) $\eta_i = \rho_i \exp(i\theta_i)$ d) $\rho_i = \rho_e$, $\theta_i = \theta_e$.

| | C_1 | I | U_y | m_y | T | | H | E | $E + H$ |
|-----------------|-------|-----|-------|-------|-----|----|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| σ_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | a) | $\zeta^2 H_y^2$ | $\zeta^2 E_u^2$ | $\zeta E_u H_y$ |
| σ_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | $\zeta^2 H_u^2$ | $\zeta^2 E_y^2$ | $\zeta E_y H_u$ |
| $\sigma_3(H_y)$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | b) | $\sigma_1 \zeta^2 H_y^2$ | $\sigma_1 \zeta^2 E_u^2$ | $\sigma_1 \zeta E_u H_y$ |
| $\sigma_4(H_y)$ | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | | $\sigma_1 \zeta^2 H_u^2$ | $\sigma_1 \zeta^2 E_y^2$ | $\sigma_1 \zeta E_y H_u$ |
| ζ | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | | $\sigma_2 \zeta H_u$ | $\sigma_2 \zeta^2 E_y$ | |
| M_y, H_y | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | c) | $\sigma_1 H_y^2$ | $\sigma_1 E_u^2$ | |
| M_u, H_u | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | $\sigma_1 H_u^2$ | $\sigma_1 E_y^2$ | |
| P_u, E_u | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | d) | $\sigma_3 \zeta^2 H_y H_u$ | $\sigma_3 \zeta^2 E_y E_u$ | $\sigma_3 \zeta E_y H_y$ |
| P_y, E_y | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | $\sigma_4 \zeta H_y$ | $\sigma_4 \zeta^2 E_u$ | $\sigma_3 \zeta E_u H_u$ |

Tabelle A.3: *Invarianten zur freien Energie* - Links: Relevante Faktoren zur Bildung der Invarianten und ihr Verhalten bei Symmetrieoperationen. - Rechts: a) Mögliche Invarianten in Phase II+III. b) Zusätzliche Invarianten für Phase III. c) Diese Invarianten kommen nicht zum Einsatz, da der Ordnungsparameter η an ζ gekoppelt ist. d) Diese Invarianten gibt es nur, falls ein externes Magnetfeld in y -Richtung anliegt. E und H können ganz oder teilweise durch P bzw. M ersetzt werden und es gilt $u = x, z$.

A.3 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur

Nach [75] wird das Einsetzen von Phase III mit dem Erscheinen des Ordnungsparameters $\eta_2(\mathbf{k}_3)$ durch den bereits aktiven Ordnungsparameter ζ getriggert. Analog zum Beispiel in [75] kann man die Phasenübergangstemperatur T_2 und das Temperaturverhalten von ρ bestimmen.

In Phase II, die mit T_1 einsetzt, wird die magnetische Ordnung durch den Ordnungsparameter ζ mit einer Temperaturabhängigkeit $\propto (T_1 - T)^{1/2}$ beschrieben. Phase III setzt dann ein, wenn die gleichzeitige Anwesenheit von η und ζ energetisch günstiger ist. Es ist also die freie Energie unter Berücksichtigung von beiden Ordnungsparametern zu minimieren. Da bereits bekannt ist, dass es sich bei T_2 um einen diskontinuierlichen Übergang handelt, ist die Entwicklung von F nach ρ_i bis zur sechsten Ordnung

erforderlich.

$$\begin{aligned}
F_3 = & \frac{\alpha_2}{2}\zeta^2 + \frac{\lambda}{4}\zeta^4 - \frac{\delta}{2}\zeta^2(\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{\alpha_1}{2}(\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{\gamma_1}{6}(\rho_1^6 + \rho_2^6) + \frac{\gamma_2}{6}(\rho_1^4\rho_2^2 + \rho_1^2\rho_2^4) \\
& + \frac{\beta_1}{4}(\rho_1^4 + \rho_2^4) + \frac{\beta_2}{2}(\rho_1^2\rho_2^2) + \frac{M_x^2}{2\chi_{xx}^0} + \frac{M_y^2}{2\chi_{yy}^0} + \frac{M_z^2}{2\chi_{zz}^0} + \frac{P_x^2}{2\epsilon_{xx}^0} + \frac{P_y^2}{2\epsilon_{yy}^0} + \frac{P_z^2}{2\epsilon_{zz}^0} \\
& + \frac{\beta_3}{4}(\rho_1^4 \cos 4\theta_1 + \rho_2^4 \cos 4\theta_2) + \frac{\beta_4}{2}\rho_1^2\rho_2^2 \sin 2(\theta_1 + \theta_2) \\
& + \mu_{01}M_x\zeta\rho_1^2\rho_2^2 \cos(2(\theta_1 + \theta_2)) + \mu_{02}M_z\zeta\rho_1^2\rho_2^2 \cos(2(\theta_1 + \theta_2)) \\
& - \nu_{01}P_y\zeta^2\rho_1^2\rho_2^2 \cos(2(\theta_1 + \theta_2))
\end{aligned} \tag{A.1}$$

Zunächst wird die freie Energie F_3 bezüglich ζ minimiert:¹

$$\begin{aligned}
& [\alpha_2 - \delta(\rho_1^2 + \rho_2^2) + \lambda\zeta^2]\zeta = 0 \quad \text{und} \quad \alpha_2 - \delta(\rho_1^2 + \rho_2^2) + 3\lambda\zeta^2 > 0 \\
\Rightarrow \quad \zeta^2 = & \frac{\delta(\rho_1^2 + \rho_2^2) - \alpha_2}{\lambda} \quad \text{mit} \quad \delta(\rho_1^2 + \rho_2^2) - \alpha_2 > 0
\end{aligned} \tag{A.2}$$

Die Lösung für ζ wird nun in F_3 eingesetzt und F_3 nach ρ_i minimiert, wobei anschließend $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ sowie $b = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \cos(4\theta) + \beta_4 \sin(4\theta)$ und $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ gelte.

$$\begin{aligned}
\rho^2 = & -\frac{b - \frac{2\delta^2}{\lambda}}{2\gamma} + \sqrt{\frac{(b - \frac{2\delta^2}{\lambda})^2 - 4\gamma(\alpha_1 + \frac{\delta\alpha_2}{\lambda})}{4\gamma^2}} \\
\text{mit} \quad & \left(\beta_1 - \frac{\delta^2}{\lambda}\right) + \frac{2}{3}(3\gamma_1 + \gamma_2)\rho^2 > 0 \quad \text{und} \quad b - \frac{2\delta^2}{\lambda} < 0
\end{aligned} \tag{A.3}$$

ρ ist nur dann von null verschieden, wenn der Radikant in ρ^2 positiv ist. Dies legt unter Berücksichtigung von $\alpha_2 = a(T - T_1)$ die Phasenübergangstemperatur T_2 fest.

$$T_2 = T_1 - \frac{\alpha_1\lambda}{a\delta} + \frac{(b\lambda - 2\delta^2)^2}{4a\gamma\delta\lambda} \tag{A.4}$$

Mit T_2 lässt sich die Temperaturabhängigkeit von ρ umformulieren. Im Phasenübergang springt der Wert von ρ^2 von null auf $\rho_S^2 = \frac{-b\lambda + 2\delta^2}{2\gamma\lambda}$.

$$\rho^2 = \rho_S^2 + \sqrt{\frac{a\delta}{\gamma\lambda}(T_2 - T)} \tag{A.5}$$

A.4 Magnetfeldabhängige Übergangstemperaturen

A.4.1 Phase II

Ein externes magnetisches Feld wird durch zusätzliche Beiträge bzw. Invarianten in der freien Energie berücksichtigt. Das Magnetfeld kann sowohl eine Magnetisierung als

¹Auf die Berechnung der Magnetisierung und Polarisation kann an dieser Stelle verzichtet werden, da diese ausschließlich Beiträge höherer Ordnung enthalten. Für den Ausdruck der freien Energie sollen aber nur die niedrigsten Kopplungsterme berücksichtigt werden, so dass an dieser Stelle die Terme, die M_i oder P_i enthalten, nicht berücksichtigt werden müssen.

auch eine Polarisation induzieren.

$$\begin{aligned} \Delta F_2(\mathbf{H}) = & \mu_1 \zeta^2 M_x H_x + \mu_2 \zeta^2 M_y H_y + \mu_3 \zeta^2 M_z H_z - M_x H_x - M_y H_y - M_z H_z \\ & + m_1 \zeta P_x H_y + m_2 \zeta P_z H_y + m_3 \zeta P_y H_x + m_4 \zeta P_y H_z \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Durch Minimierung von $F_2(\mathbf{H})$ nach \mathbf{M} bzw. \mathbf{P} erhält man die induzierte Magnetisierung und induzierte Polarisation.

$$\begin{aligned} M_x(\mathbf{H}) &= \chi_{xx}^0 H_x (1 - \mu_1 \zeta^2) & P_x(\mathbf{H}) &= -\epsilon_{xx}^0 H_y m_1 \zeta \\ M_y(\mathbf{H}) &= \chi_{yy}^0 H_y (1 - \mu_2 \zeta^2) & P_y(\mathbf{H}) &= -\epsilon_{yy}^0 (H_x m_3 + H_z m_4) \zeta \\ M_z(\mathbf{H}) &= \chi_{zz}^0 H_z (1 - \mu_3 \zeta^2) & P_z(\mathbf{H}) &= -\epsilon_{zz}^0 H_y m_2 \zeta \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Diese Ausdrücke setzt man in $F_2(\mathbf{H})$ ein und minimiert F_2 nach ζ .

$$\begin{aligned} \zeta(\mathbf{H}) &= \pm \sqrt{\frac{a}{\lambda} (T_1(\mathbf{H}) - T)} \quad \text{mit} \\ T_1(\mathbf{H}) &= T_1(0) - \frac{4}{a} \left(H_x^2 \mu_1 \chi_{xx}^0 + H_y^2 \mu_2 \chi_{yy}^0 + H_z^2 \mu_3 \chi_{zz}^0 \right) \\ &\quad + \frac{2}{a} \left((H_y m_1)^2 \epsilon_{xx}^0 + (H_x m_3 + H_z m_4)^2 \epsilon_{yy}^0 + (H_y m_2)^2 \epsilon_{zz}^0 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Durch ein externes Magnetfeld wird also die Phasenübergangstemperatur je nach Vorzeichen von μ_i zu höheren oder tieferen Temperaturen verschoben, wobei zwischen der Verschiebung und dem externen Feld eine quadratische Beziehung besteht. Die gleiche Verschiebung erfährt auch T_2 .

A.4.2 Phase III

Zusätzlich wirkt das externe Magnetfeld auch auf ρ_i , wodurch sich die Übergangstemperatur T_2 nochmals verschieben kann. Dazu erhält die freie Energie (Gleichung A.1) die zusätzlichen Invarianten:

$$\begin{aligned} \Delta F_3(\mathbf{H}) = & \Delta F_2(\mathbf{H}) + \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) (\mu_4 M_x H_x + \mu_5 M_y H_y + \mu_6 M_z H_z) \\ & + \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2) (m_5 P_x H_y + m_6 P_z H_y + m_7 P_y H_x + m_8 P_y H_z) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Analog zum vorigen Abschnitt wird zunächst die Magnetisierung und die Polarisation bestimmt

$$\begin{aligned} \Delta M_x(\mathbf{H}) &= \chi_{xx}^0 H_x \left(1 - \mu_1 \zeta^2 - \mu_4 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) \right) \\ \Delta M_y(\mathbf{H}) &= \chi_{yy}^0 H_y \left(1 - \mu_2 \zeta^2 - \mu_5 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) \right) \\ \Delta M_z(\mathbf{H}) &= \chi_{zz}^0 H_z \left(1 - \mu_3 \zeta^2 - \mu_6 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) \right) \\ \Delta P_x(\mathbf{H}) &= \epsilon_{xx}^0 H_y \left(m_1 \zeta + m_5 \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2) \right) \\ \Delta P_y(\mathbf{H}) &= \epsilon_{yy}^0 \left((H_x m_3 + H_z m_4) \zeta + (H_x m_7 + H_z m_8) \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2) \right) \\ \Delta P_z(\mathbf{H}) &= \epsilon_{zz}^0 H_y \left(m_2 \zeta + m_6 \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

und F_3 bezüglich ζ minimiert. Dabei werden nur Kopplungsterme niedriger Ordnung berücksichtigt. Der resultierende Ausdruck für ζ enthält neben dem bekannten zu δ proportionalen Term weitere magnetfeldabhängige Beiträge. Nachdem ζ in F_3 ersetzt worden ist, wird die freie Energie nach ρ_i minimiert.

$$\begin{aligned}\rho^2(\mathbf{H}) &= \frac{-b\lambda + 2\delta(\mathbf{H})^2}{2\gamma\lambda} + \sqrt{\frac{a\delta(\mathbf{H})}{2\gamma}(T_2(\mathbf{H}) - T)} \quad \text{mit} \\ T_2(\mathbf{H}) &= T_1(\mathbf{H}) - \frac{4\alpha_1\gamma\lambda^2 - (-b\lambda + 2\delta(\mathbf{H}))^2}{4a\gamma\lambda\delta(\mathbf{H})} \quad \text{und} \\ \delta(\mathbf{H}) &= \delta(0) + 4((H_x m_7 + H_z m_8)(H_x m_3 + H_z m_4)\epsilon_{yy}^0 + H_y^2(m_1 m_5 \epsilon_{xx}^0 + m_2 m_6 \epsilon_{zz}^0)) \\ &\quad - 4(H_x^2 \mu_4 \chi_{xx}^0 + H_y^2 \mu_5 \chi_{yy}^0 + H_z^2 \mu_6 \chi_{zz}^0) \quad (\text{A.11})\end{aligned}$$

Die grundsätzliche Form des Ausdrucks für ρ und T_2 kann beibehalten werden, wenn man die Änderungen zum einem auf die Änderung der Temperatur T_1 bezieht und alle übrigen Einflüsse als Änderung der Kopplungskonstanten δ beschreibt. Magneto-elektrische Effekte (m_5 bis m_8) können in der Tieftemperaturphase nur dann auf den Ordnungsparameter ρ wirken, wenn bereits in Phase II nennenswerte magneto-elektrische Effekte (m_1 bis $m_4 \neq 0$) vorhanden sind. Weiterhin wird gemäß [75] angenommen, dass ζ in der Tieftemperaturphase eingefroren ist.

$$\begin{aligned}\zeta^2(\mathbf{H}) &= \frac{a}{\lambda}(T_1(\mathbf{H}) - T_2(\mathbf{H})) \\ &= \frac{(-b\lambda + 2\delta(\mathbf{H}))^2 - 4\alpha_1\gamma\lambda^2}{4\gamma\lambda^2\delta(\mathbf{H})} \quad (\text{A.12})\end{aligned}$$

A.5 Domänen

Domänenzustände werden im Rahmen der Theorie nach Landau dadurch erfasst, dass die Minimierung der freien Energie zu mehreren Lösungen führt. Zum Beispiel entscheidet das Vorzeichen von ζ über den Domänenzustand der zugehörigen antiferromagnetischen Ordnung. Auch für ρ gibt es zwei Lösungen, die sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden. Allerdings hängen die spontane Magnetisierung, die spontane Polarisati-on und sämtliche Einflüsse von Feldern ausschließlich von Quadraten von ρ ab. Damit ist das Vorzeichen von ρ irrelevant für die Diskussion von Domänenstrukturen. Trotzdem muss die Symmetriebrechung bei T_2 zu einer Erhöhung der Anzahl der Domänenzustände führen - und zwar durch die Wahl des Winkels θ .

Die Minimierung der freien Energie erfolgt nicht nur nach ζ und ρ , sondern auch nach θ .

$$\begin{aligned}F(\theta) &= \frac{\beta_3}{4}(\rho_1^4 \cos 4\theta_1 + \rho_2^4 \cos 4\theta_2) + \frac{\beta_4}{2}\rho_1^2 \rho_2^2 \sin 2(\theta_1 + \theta_2) \\ \frac{\partial F}{\partial \theta_1} &= -\beta_3 \rho_1^4 \sin 4\theta_1 + \beta_4 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2(\theta_1 + \theta_2) \\ \Rightarrow \tan 4\theta &= \frac{\beta_4}{\beta_3} \quad (\text{A.13})\end{aligned}$$

Die Beziehung ändert sich nicht oder nur unwesentlich, wenn magnetische oder elektrische Felder angelegt werden.

A.6 Übergangstemperaturen und elektrische Felder

Die Berechnungen zum Einfluss von elektrischen Feldern auf die Magnetisierung erfolgt völlig analog zu den Berechnungen bezüglich Magnetfelder.

A.6.1 Phase II

Die freie Energie wird wiederum um die entsprechenden Invarianten ergänzt.

$$\begin{aligned} \Delta F_2(\mathbf{E}) = & \nu_1 \zeta^2 P_x E_x + \nu_2 \zeta^2 P_y E_y + \nu_3 \zeta^2 P_z E_z - P_x E_x - P_y E_y - P_z E_z \\ & + n_1 \zeta E_y M_x + n_2 \zeta E_y M_z + n_3 \zeta E_x M_y + n_4 \zeta E_z M_y \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Durch Minimierung der freien Energie erhält man Ausdrücke für die Änderung der Magnetisierung und Polarisierung.

$$\begin{aligned} \Delta M_x(\mathbf{E}) = & -\chi_{xx}^0 E_y n_1 \zeta & \Delta P_x(\mathbf{E}) = & \epsilon_{xx}^0 E_x (1 - \nu_1 \zeta^2) \\ \Delta M_y(\mathbf{E}) = & -\chi_{yy}^0 (E_x n_3 + E_z n_4) \zeta & \Delta P_y(\mathbf{E}) = & \epsilon_{yy}^0 E_y (1 - \nu_2 \zeta^2) \\ \Delta M_z(\mathbf{E}) = & -\chi_{zz}^0 E_y n_2 \zeta & \Delta P_z(\mathbf{E}) = & \epsilon_{zz}^0 E_z (1 - \nu_3 \zeta^2) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Daraus folgt für den Ordnungsparameter ζ und der Phasenübergangstemperatur T_1 :

$$\begin{aligned} \zeta(\mathbf{E}) = & \pm \sqrt{\frac{a}{\lambda} (T_1(\mathbf{E}) - T)} \quad \text{mit} \\ T_1(\mathbf{E}) = & T_1(0) - \frac{4}{a} \left(E_x^2 \nu_1 \epsilon_{xx}^0 + E_y^2 \nu_2 \epsilon_{yy}^0 + E_z^2 \nu_3 \epsilon_{zz}^0 \right) \\ & + \frac{2}{a} \left((E_y n_1)^2 \chi_{xx}^0 + (E_x n_3 + E_z n_4)^2 \chi_{yy}^0 + (E_y n_2)^2 \chi_{zz}^0 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

A.6.2 Phase III

Auch in der Tieftemperaturphase werden der freien Energie weitere Beiträge hinzugefügt, die den Einfluss elektrischer Felder beschreiben.

$$\begin{aligned} \Delta F_3(\mathbf{E}) = & \Delta F_2(\mathbf{E}) + \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2) (\nu_4 P_x E_x + \nu_5 P_y E_y + \nu_6 P_z E_z) \\ & + \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2) (n_7 E_x M_y + n_8 E_z M_y + n_5 E_y M_x + n_6 E_y M_z) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Analog zum vorigen Abschnitt wird zunächst die Magnetisierung und die Polarisation bestimmt

$$\begin{aligned}
\Delta M_x(\mathbf{E}) &= -\chi_{xx}^0 E_y (n_3 \zeta + n_5 \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \\
\Delta M_y(\mathbf{E}) &= -\chi_{yy}^0 ((E_x n_3 + E_z n_4) \zeta + (E_x n_7 + E_z n_8) \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \\
\Delta M_z(\mathbf{E}) &= -\chi_{zz}^0 E_y (n_2 \zeta + n_6 \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \\
\Delta P_x(\mathbf{E}) &= \epsilon_{xx}^0 E_x (1 - \nu_1 \zeta^2 - \nu_4 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \\
\Delta P_y(\mathbf{E}) &= \epsilon_{yy}^0 E_y (1 - \nu_2 \zeta^2 - \nu_5 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)) \\
\Delta P_z(\mathbf{E}) &= \epsilon_{zz}^0 E_z (1 - \nu_3 \zeta^2 - \nu_6 \zeta^2 (\rho_1^2 + \rho_2^2))
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Nach Minimierung der freien Energie folgt für die Phasenübergangstemperatur T_2 :

$$\begin{aligned}
T_2(\mathbf{E}) &= T_1(\mathbf{E}) - \frac{\alpha_1 \lambda}{a \delta(\mathbf{E})} + \frac{(b \lambda - 2 \delta(\mathbf{E})^2)^2}{4 a \gamma \delta(\mathbf{E}) \lambda} \quad \text{mit} \\
\delta(\mathbf{E}) &= \delta(0) + 4((E_x n_7 + E_z n_8)(E_x n_3 + E_z n_4) \chi_{yy}^0 + E_y^2 (n_5 n_1 \chi_{xx}^0 + n_6 n_2 \chi_{zz}^0)) \\
&\quad - 4(E_x^2 \epsilon_{xx}^0 \nu_4 + E_y^2 \epsilon_{yy}^0 \nu_5 + E_z^2 \epsilon_{zz}^0 \nu_6)
\end{aligned} \tag{A.19}$$

A.7 Kombinierte Felder

Werden sowohl magnetische als auch elektrische Felder eingesetzt, sind die freien Energien $F_2(0)$ und $F_3(0)$ jeweils durch die entsprechenden Invarianten zu ergänzen. Für F_3 sind das die Gleichungen A.9 und A.17. Das hat zur Folge, dass jeder Effekt eines einzelnen Feldes auch in Kombination mit anderen Feldern auftritt bzw. sich die einzelnen Effekte aufsummieren. Ansonsten gibt es keine zusätzlichen Invarianten, die in Bezug auf die Kombination beider Felder berücksichtigt werden müssten.

Es gibt aber auch zusätzliche Wirkungen, die nur durch die Kombination beider Felder auftreten. Benutzt man die oben angegebenen Ausdruck für die freie Energie und setzt, wie gewohnt, die daraus resultierenden Terme für die Magnetisierung und Polarisation ein, dann ergeben sich folgende zusätzliche Beiträge zur freien Energie:

$$\Delta F_3(\mathbf{H}, \mathbf{E}) = 2(E_x H_y m_5 \epsilon_{xx}^0 + E_y (H_x m_7 + H_z m_8) \epsilon_{yy}^0 + E_z H_y m_6 \epsilon_{zz}^0) \zeta (\rho_1^2 + \rho_2^2) \tag{A.20}$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Terme, die ν_i oder n_i enthalten, nicht mit aufgeführt, da empirische Beobachtungen keinen Hinweis auf einen nennenswerten Beitrag dieser Terme geben. Das gilt auch für die Terme mit den Koeffizienten m_1 bis m_4 , so dass in Phase II keine zusätzlichen Effekte zu erwarten sind. Die Zusatzterme treten in der Gleichgewichtsbedingung für ζ (und ρ) als absolutes Glied K in Erscheinung.

$$A \zeta + L \zeta^3 = 0 \quad \Rightarrow \quad K + A \zeta + L \zeta^3 = 0 \tag{A.21}$$

Das absolute Glied führt zu einer Asymmetrie der beiden möglichen Lösungen für ζ . Wenn K groß genug ist, ist eine der Gleichgewichtslösungen nicht länger stabil, so dass der instabile Domänenzustand bezüglich ζ zum Wechseln gezwungen wird. Die gleiche Argumentation lässt sich für ρ führen.

Anhang B

Sonstiges

B.1 verwendete Messungen

| Ref. | Probe | Art der Messung | Felder | Datum | Nr. |
|------------|-----------|------------------------------|------------|--------------------|----------------------|
| 5.1 | a-cut | Spektrum | - | 05.03.2011 | 001 |
| | | | | 06.03.2011 | 005, 006, 003 |
| | b-cut | Spektrum | - | 08.02.2011 | 005 |
| | | | | 02.01.2012 | 030, 031 |
| c-cut(1) | Spektrum | - | 04.03.2011 | 007, 008, 025, 023 | |
| 5.2 | a-cut | Anisotropie | - | 02.02.2011 | 001 |
| 5.3 | c-cut(1) | Temperatur | - | 04.03.2011 | 022 |
| 5.4 | a-cut | Bild | - | 06.03.2011 | a_04 |
| | (110)-cut | Bild | - | 17.07.2010 | SHG1 |
| | b-cut | Bild | - | 18.12.2011 | Im85 |
| | c-cut | Bild | - | 26.11.2011 | Im04 |
| 6.1 | b-cut | Temperatur | H | 02.01.2012 | 022-029 |
| | | | | 29.09.2011 | 003, 007-009 |
| | | | | 02.01.2012 | 010 |
| | b-cut | Temperatur Bild (Eichung) | H H | 02.01.2012 | 002-022 (gerade Nr.) |
| 02.01.2012 | | | | Bild03-Bild15 | |
| 6.2 | b-cut | Temperatur | H | 02.01.2012 | 022-029 |
| | | | | 02.01.2012 | 010 |
| | | | | 08.08.2011 | 002, 034 |
| 6.3 | b-cut | Temperatur | H | 02.01.2012 | 022-029 |
| | | | | 02.01.2012 | 010 |
| | | | | 08.08.2011 | 002, 034 |
| 6.5 | b-cut | Temperatur | H | 02.01.2012 | 022-029 |

| | | | | | |
|------|-------|--------------|-----|------------|---|
| 6.6 | b-cut | Feld | H | 10.08.2011 | 001, 003 |
| 6.7 | b-cut | Bild | H | 07.08.2011 | Bild01, 06, 10, 15, 17 |
| 6.8 | b-cut | Bild | H | 07.08.2011 | Bild19, 24, 29, 34, 36 |
| 6.9 | c-cut | Temperatur | H | 07.12.2011 | 001-004 |
| | | | | 16.08.2011 | 010, 012 |
| | | | | 26.11.2011 | 009, 010 |
| | c-cut | Bild | H | 26.11.2011 | Im10 |
| 6.10 | c-cut | Temperatur | H | 07.12.2011 | 001-004 |
| | | | | 26.11.2011 | 009, 010 |
| 6.11 | c-cut | Feld | H | 13.08.2011 | 035_1 |
| 6.12 | c-cut | Bilder-Serie | H | 13.08.2011 | IM19_0000-IM19_0004 IM19_0023, 41, 44, 47, 65 IM19_0042-IM19_0046 |
| | c-cut | Feld | H | 13.08.2011 | 010, 011, 016-019 |
| 7.1 | c-cut | Temperatur | E | 07.12.2011 | 001, 006 |
| | b-cut | Feld | E | 23.09.2011 | 016_3 |
| 7.2 | b-cut | Temperatur | E+H | 29.09.2011 | 009, 002 |
| | c-cut | Temperatur | E+H | 07.12.2011 | 004, 005 |
| 7.3 | b-cut | Feld | E+H | 22.09.2011 | 003_2-008_2, 009_1 |
| | b-cut | Bild | E+H | 22.09.2011 | Bild05, 07, 10 |
| 7.4 | c-cut | Feld | E+H | 04.12.2011 | 001_1-007_1, 009_1, 010_1 |
| | c-cut | Bild | E+H | 04.12.2011 | Bild04, 06, 09, 11 |
| 7.5 | c-cut | Feld | E+H | 08.12.2011 | 002-005, 007-009, 013, 014, 016 |
| | c-cut | Bild | E+H | 08.12.2011 | Bild03, 04 |

Literaturverzeichnis

- [1] CHEONG, S.-W. und MOSTOVOY, M.: Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. In: *Nature Materials* 6 (2007), 13–20. – DOI 10.1038/nmat1804
- [2] LOTTERMOSE, T.; LONKAI, T.; AMANN, U.; HOHLWEIN, D.; IHRINGER, J. und FIEBIG, M.: Magnetic phase control by an electric field. In: *Nature* 430 (2004), S. 541–544
- [3] GAJEK, M.; BIBES, M.; FUSIL, S.; BOUZEHOANE, K.; FONTCUBERTA, J.; BARTHELEMY, A. und FERT, A.: Tunnel junctions with multiferroic barriers. In: *Nature Materials* 6 (2007), 296–302. – DOI 10.1038/nmat1860
- [4] KIMURA, T.; GOTO, T.; SHINTANI, H.; ISHIZAKA, K.; ARIMA, T.; TOKURA, Y. et al.: Magnetic control of ferroelectric polarization. In: *Nature* 426 (2003), S. 55–58
- [5] FIEBIG, M.: Revival of the magnetoelectric effect. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005), R123
- [6] FREEMAN, A. J. (Hrsg.) und SCHMID, H. (Hrsg.): *Magnetoelectric interaction phenomena in crystals*. Gordon and Breach Science Publishers, 1975
- [7] HUR, N.; PARK, S.; SHARMA, P. A.; AHN, J. S.; GUHA, S. und CHEONG, S.-W.: Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. In: *Nature* 429 (2004), 392–395. – DOI 10.1038/nature02572
- [8] SPALDIN, N. A. und FIEBIG, M.: The renaissance of magnetoelectric multiferroics. In: *Science* 309 (2005), S. 391–392
- [9] HILL, N. A.: Why are there so few magnetic ferroelectrics? In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), 6694–6709. – DOI 10.1021/jp000114x
- [10] SCHMID, H.: Multiferroic magnetoelectrics. In: *Ferroelectrics* 162 (1994), S. 317–338
- [11] KHOMSKII, D. I.: Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006), 1 - 8. – DOI 10.1016/j.jmmm.2006.01.238
- [12] HILL, N. A. und FILIPPETTI, A.: Why are there any magnetic ferroelectrics? In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242–245, Part 2 (2002), 976 - 979. – DOI 10.1016/S0304–8853(01)01078–2. – Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS'01)

- [13] KHOMSKII, D.: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. In: *Physics 2* (2009), S. 1–8
- [14] KATSURA, H.; NAGAOSA, N. und BALATSKY, A. V.: Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), 057205. – DOI 10.1103/PhysRevLett.95.057205
- [15] SHANAVAS, K. V.; CHOUDHURY, D.; DASGUPTA, I.; SHARMA, S. M. und SARMA, D. D.: Origin of ferroelectric polarization in spiral magnetic structure of MnWO_4 . In: *Physical Review B* 81 (2010), S. 212406
- [16] SPALDIN, N. A.: Analogies and differences between ferroelectrics and ferromagnets. In: *Physics of Ferroelectrics* Bd. 105. Springer, 2007. – DOI 10.1007/978-3-540-34591-6_5. – ISBN 978-3-540-34590-9, 175-218
- [17] RAO, C. N. R. und SERRAO, C. R.: New routes to multiferroics. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), S. 4931–4938
- [18] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D. und SCOTT, J. F.: Multiferroic and magnetoelectric materials. In: *Nature* 442 (2006), 759–765. – DOI 10.1038/nature05023
- [19] PRELLIER, W.; SINGH, M. P. und MURUGAVEL, P.: The single-phase multiferroic oxides: From bulk to thin film. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S. R803
- [20] HUDL, M.; MATHIEU, R.; IVANOV, S. A.; WEIL, M.; CAROLUS, V.; LOTTERMOSER, Th.; FIEBIG, M.; TOKUNAGA, Y.; TAGUCHI, Y.; TOKURA, Y. und NORDBLAD, P.: Complex magnetism and magnetic-field-driven electrical polarization of Co_3TeO_6 . In: *Physical Review B* 84 (2011), 180404. – DOI 10.1103/PhysRevB.84.180404
- [21] GOLUBKO, N. V.; PROIDAKOVA, V. Y.; KALEVA, G. M.; IVANOV, S. A.; MOSUNOV, A. V.; STEFANOVICH, S. Y.; SADOVSKAYA, N. V.; POLITOVA, E. D. und NORDBLAD, P.: Synthesizing and investigating the structure and phase transitions in A_3TeO_6 (A — Mn, Co, Ni) oxides. In: *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 74 (2010), 724-726. – DOI 10.3103/S1062873810050400
- [22] IVANOV, S. A.; NORDBLAD, P.; MATHIEU, R.; TELLGREN, R.; RITTER, C.; GOLUBKO, N. V.; POLITOVA, E. D. und WEIL, M.: New type of incommensurate magnetic ordering in Mn_3TeO_6 . In: *Materials Research Bulletin* 46 (2011), 1870 - 1877. – DOI 10.1016/j.materresbull.2011.07.041
- [23] ZUPAN, J.; KOLAR, D. und URBANC, V.: Magnetic properties of Ni_3TeO_6 . In: *Materials Research Bulletin* 6 (1971), 1353 - 1359. – DOI 10.1016/0025-5408(71)90136-X
- [24] ZIVKOVIC, I.; PRSA, K.; ZAHARKO, O. und BERGER, H.: Ni_3TeO_6 - a collinear antiferromagnet with ferromagnetic honeycomb planes. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), 056002
- [25] CHOI, K. Y.; LEMMENS, P.; CHOI, E. S. und BERGER, H.: Lattice anomalies and magnetic excitations of the spin web compound Cu_3TeO_6 . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), 505214. – DOI 10.1088/0953-8984/20/50/505214

- [26] MITCHELL, R. H.: Perovskites: Modern and ancient amaz press. In: *Thunder Bay, Canada* (2002), S. 100–101
- [27] IVANOV, S. A.; TELLGREN, R.; RITTER, C.; NORDBLAD, P.; MATHIEU, R.; ANDRÉ, G.; GOLUBKO, N. V.; POLITOVA, E. D. und WEIL, M.: Temperature-dependent multi-k magnetic structure in multiferroic Co_3TeO_6 . In: *Materials Research Bulletin* 47 (2012), 63 - 72. – DOI 10.1016/j.materresbull.2011.10.003
- [28] MOSTOVOY, M.: Ferroelectricity in spiral magnets. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), 067601. – DOI 10.1103/PhysRevLett.96.067601
- [29] TOLÉDANO, P.: Pseudo-proper ferroelectricity and magnetoelectric effects in TbMnO_3 . In: *Physical Review B* 79 (2009), 094416. – DOI 10.1103/PhysRevB.79.094416
- [30] MAXWELL, J. C.: A dynamical theory of the electromagnetic field. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 155 (1865), 459-512. – DOI 10.1098/rstl.1865.0008
- [31] AIZU, K.: Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. In: *Physical Review B* 2 (1970), 754–772. – DOI 10.1103/PhysRevB.2.754
- [32] TOLÉDANO, J.-C. und TOLÉDANO, P.: *The Landau theory of phase transitions*. World Scientific, 1987
- [33] SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. und MOSTOVOY, M.: The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), 434203
- [34] KOPITZKI, K. und HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Verlag, 2004. – ISBN 3-519-43083-5
- [35] EDERER, C. und SPALDIN, N. A.: Magnetoelectrics: A new route to magnetic ferroelectrics. In: *Nature Materials* 3 (2004), S. 849–851. – DOI 10.1038/nmat1265
- [36] LANDAU, L. D. und LIFSHITZ, E. M.: *Elektrodinamika sploshnykh sred (Electrodynamics of continuous media)*. 1959
- [37] DZYALOSHINSKII, I. E.: On the magnetoelectrical effect in antiferromagnets. In: *Soviet Physics JETP* 10 (1959), S. 628
- [38] ASTROV, D. N.: Discovery of the dectrically induced magnetoelectric effect. In: *Theoret. Phys. (USSR.)* 38 (1960), S. 984–990
- [39] BROWN, W. F.; HORNREICH, R. M. und SHTRIKMAN, S.: Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. In: *Physical Review* 168 (1968), 574–577. – DOI 10.1103/PhysRev.168.574
- [40] MARTIN, L. W.; CRANE, S. P.; CHU, Y.-H.; HOLCOMB, M. B.; GAJEK, M.; HUIJBEN, M.; YANG, C.-H.; BALKE, N. und RAMESH, R.: Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), 434220

- [41] RAMESH, R. und SPALDIN, N. A.: Multiferroics: Progress and prospects in thin films. In: *Nature Materials* 6 (2007), 21-29. – DOI 10.1038/nmat1805
- [42] SMOLENSKIĀ, G. A. und CHUPIS, I. E.: Ferroelectromagnets. In: *Soviet Physics Uspekhi* 25 (1982), 475
- [43] KHOMSKII, D.: Magnetism and ferroelectricity; why do they so seldom coexist? In: *APS Meeting Abstracts*, 2001, S. 21.002
- [44] KATSUFUJI, T.; MORI, S.; MASAKI, M.; MORITOMO, Y.; YAMAMOTO, N. und TAKAGI, H.: Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal $RMnO_3$ ($R = Y, Yb, \text{ and } Lu$). In: *Physical Review B* 64 (2001), 104419. – DOI 10.1103/PhysRevB.64.104419
- [45] KIMURA, T.; KAWAMOTO, S.; YAMADA, I.; AZUMA, M.; TAKANO, M. und TOKURA, Y.: Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$. In: *Physical Review B* 67 (2003), 180401. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.180401
- [46] SESHADRI, R. und HILL, N. A.: Visualizing the role of Bi 6s lone pair in the off-center distortion in ferromagnetic $BiMnO_3$. In: *Chemistry of Materials* 13 (2001), 2892-2899. – DOI 10.1021/cm010090m
- [47] EFREMOV, D. V.; VAN DEN BRINK, J.; KHOMSKII, D. I. et al.: Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. In: *Nature materials* 3 (2004), 853
- [48] AKEN, B. B. V.; PALSTRA, Th. T. M.; FILIPPETTI, A. und SPALDIN, N. A.: The origin of ferroelectricity in magnetoelectric $YMnO_3$. In: *Nature Materials* 3 (2004), 164–170. – DOI 10.1038/nmat1080
- [49] KIMURA, T.: Spiral magnets as magnetoelectrics. In: *Annual Review of Materials Research* 37 (2007), 387-413. – DOI 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084259
- [50] MEIER, D.: *Order parameters and domain topology in magnetically induced ferroelectrics*, Universität Bonn, Diss., 2010. – PhD thesis, Universität Bonn
- [51] CHOI, Y. J.; YI, H. T.; LEE, S.; HUANG, Q.; KIRYUKHIN, V. und CHEONG, S.-W.: Ferroelectricity in an Ising chain magnet. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), 047601. – DOI 10.1103/PhysRevLett.100.047601
- [52] ARIMA, T.-H.: Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 76 (2007), S. 073702. – DOI 10.1143/JPSJ.76.073702
- [53] KIMURA, T.; LASHLEY, J. C. und RAMIREZ, A. P.: Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet $CuFeO_2$. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), 220401. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.220401
- [54] SEKI, S.; ONOSE, Y. und TOKURA, Y.: Spin-driven ferroelectricity in triangular lattice antiferromagnets $ACrO_2$ ($A = Cu, Ag, Li, \text{ or } Na$). In: *Physical Review Letters* 101 (2008), 067204. – DOI 10.1103/PhysRevLett.101.067204

- [55] KIMURA, K.; NAKAMURA, H.; OHGUSHI, K. und KIMURA, T.: Magnetolectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet. In: *Physical Review B* 78 (2008), 140401. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.140401
- [56] KENZELMANN, M.; LAWES, G.; HARRIS, A. B.; GASPAROVIC, G.; BROHOLM, C.; RAMIREZ, A. P.; JORGE, G. A.; JAIME, M.; PARK, S.; HUANG, Q.; SHAPIRO, A. Y. und DEMIANETS, L. A.: Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), 267205. – DOI 10.1103/PhysRevLett.98.267205
- [57] SENFF, D.; LINK, P.; ALIOUANE, N.; ARGYRIOU, D. N. und BRADEN, M.: Field dependence of magnetic correlations through the polarization flop transition in multiferroic TbMnO₃: Evidence for a magnetic memory effect. In: *Physical Review B* 77 (2008), 174419. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.174419
- [58] TOLÉDANO, P.: Extensions and some recent applications of the Landau theory of phase transitions. In: *EPJ Web of Conferences* 22 (2012), 00007. – DOI 10.1051/epjconf/20122200007
- [59] LANDAU, L. D. und TER-HAAR, D.: *Collected papers of L. D. Landau*. Oxford : Pergamon, 1965
- [60] LOTTERMOSER, Th.: *Elektrische und magnetische Ordnung hexagonaler Manganite*, Universität Dortmund, Diss., 2002
- [61] WEIL, M.: Mn₃TeO₆. In: *Acta Crystallographica Section E* 62 (2006), i244–i245. – DOI 10.1107/S160053680604685X
- [62] BECKER, R. und BERGER, H.: Reinvestigation of Ni₃TeO₆. In: *Acta Crystallographica Section E* 62 (2006), i222–i223. – DOI 10.1107/S1600536806043042
- [63] FALCK, L.; LINDQVIST, O. und MORET, J.: Tricopper(II) tellurate(VI). In: *Acta Crystallographica Section B* 34 (1978), 896–897. – DOI 10.1107/S0567740878004276
- [64] BECKER, R. und JOHNSON, M.: Crystal structure of the new compound Co₆(TeO₃)₂(TeO₆)Cl₂. In: *Solid State Sciences* 6 (2004), 519 - 522. – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.018
- [65] WEIL, M.: Zn₃TeO₆. In: *Acta Crystallographica Section E* 62 (2006), i246–i247. – DOI 10.1107/S1600536806046861
- [66] BECKER, R.; JOHNSON, M. und BERGER, H.: A new synthetic cobalt tellurate: Co₃TeO₆. In: *Acta Crystallographica Section C* 62 (2006), i67–i69. – DOI 10.1107/S010827010602347X
- [67] HERAK, M.; BERGER, H.; PRESTER, M.; MILJAK, M.; ŽIVKOVIĆ, I.; MILAT, O.; DROBAC, D.; POPOVIĆ, S. und ZAHARKO, O.: Novel spin lattice in Cu₃TeO₆: An antiferromagnetic order and domain dynamics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), 7667

- [68] MATHIEU, R.; IVANOV, S. A.; TELLGREN, R. und NORDBLAD, P.: Influence of the A cation on the low-temperature antiferromagnetism of ordered antiferroelectric $A_2\text{CoTeO}_6$ perovskites. In: *Physical Review B* 83 (2011), 174420. – DOI 10.1103/PhysRevB.83.174420
- [69] FISHER, M. E.: Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet. In: *Philosophical Magazine* 7 (1962), 1731-1743. – DOI 10.1080/14786436208213705
- [70] NORDBLAD, P.; LUNDGREN, L.; FIGUEROA, E. und BECKMAN, O.: Specific heat and magnetic susceptibility of MnF_2 and $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{F}_2$ near T_N . In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 23 (1981), 333 - 341. – DOI 10.1016/0304-8853(81)90056-1
- [71] SCHÄFER, H.: *Chemical transport reactions, transl.* 1964
- [72] TOLÉDANO, P.; CAROLUS, V.; HUDL, M.; LOTTERMOSER, Th.; KHALYAVIN, D. D.; IVANOV, S. A. und FIEBIG, M.: First-order multi- k phase transitions and magnetoelectric effects in multiferroic Co_3TeO_6 . In: *Physical Review B* 85 (2012), 214439. – DOI 10.1103/PhysRevB.85.214439
- [73] DVORÁK, V.; JANOVEC, V. und ISHIBASHI, Y.: Symmetry of Macroscopic Properties of Incommensurate Structures. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 52 (1983), 2053-2061. – DOI 10.1143/JPSJ.52.2053
- [74] TOLÉDANO, P. und DMITRIEV, V.: *Reconstructive phase transitions: In crystals and quasicrystals.* World Scientific, 1996. – 397 p. S. – ISBN 9810223641
- [75] HOLAKOVSKÝ, J.: A new type of the ferroelectric phase transition. In: *physica status solidi (b)* 56 (1973), 615-619. – DOI 10.1002/pssb.2220560224
- [76] KOVALEV, O. V.: *Irreducible representations of the space groups.* Gordon and Breach, 1965. – 154 p. S.
- [77] HER, J. L.; CHOU, C. C.; MATSUDA, Y. H.; KINDO, K.; BERGER, H.; TSENG, K. F.; WANG, C. W.; LI, W. H. und YANG, H. D.: Magnetic phase diagram of the antiferromagnetic cobalt tellurate Co_3TeO_6 . In: *Physical Review B* 84 (2011), 235123. – DOI 10.1103/PhysRevB.84.235123
- [78] FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D.; SLUYTERMAN v. L., G. und PISAREV, R. V.: Domain topography of antiferromagnetic Cr_2O_3 by second harmonic generation. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), S. 2906 -2908. – DOI 10.1063/1.113699
- [79] FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D.; KRICHEVTSOV, B. B. und PISAREV, R. V.: Second harmonic generation and magnetic-dipole-electric-dipole interference in antiferromagnetic Cr_2O_3 . In: *Physical Review Letters* 73 (1994), 2127-2130. – DOI 10.1103/PhysRevLett.73.2127
- [80] FIEBIG, M.: *Nichtlineare Spektroskopie und Topografie an antiferromagnetischen Domänen,* Universität Dortmund, Diss., 1996
- [81] FIEBIG, M.; PAVLOV, V. V. und PISAREV, R. V.: Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: Review. In: *Journal of the Optical Society of America B* 22 (2005), 96-118. – DOI 10.1364/JOSAB.22.000096

- [82] MAIMAN, T. H.: Stimulated optical radiation in ruby. In: *Nature* 187 (1960), 493–494. – DOI 10.1038/187493a0
- [83] MAIMAN, T. H.: Optical and microwave-optical experiments in ruby. In: *Physical Review Letters* 4 (1960), 564–566. – DOI 10.1103/PhysRevLett.4.564
- [84] PERSHAN, P. S.: Nonlinear optical properties of solids: Energy considerations. In: *Physical Review* 130 (1963), 919–929. – DOI 10.1103/PhysRev.130.919
- [85] SHEN, Y. R.: *The principles of nonlinear optics*. Wiley-Interscience (New York), 1984. – 575 p. S.
- [86] BOYD, R. W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008
- [87] BIRSS, R. R.: *Symmetry and magnetism*. North-Holland Pub. Co., 1966 (Series of monographs on selected topics in solid state physics)
- [88] SA, D.; VALENTÍ, R. und GROS, C.: A generalized Ginzburg-Landau approach to second harmonic generation. In: *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 14 (2000), 301-305. – DOI 10.1007/s100510050133
- [89] FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P. und VON LAUE, M.: Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. In: *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Königlichen Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München* (1912), S. 303–322
- [90] FIEBIG, M.; FRÖHLICH, D.; LOTTERMOSER, Th. und MAAT, M.: Probing of ferroelectric surface and bulk domains in $RMnO_3$ ($R = Y, Ho$) by second harmonic generation. In: *Physical Review B* 66 (2002), 144102. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.144102
- [91] TOLÉDANO, P.: *Persönliche Mitteilung*. 2012

Publikationen

Veröffentlichungen

- [2] TOLÉDANO, P.; CAROLUS, V.; HUDL, M.; LOTTERMOSER, Th.; KHALYAVIN, D. D.; IVANOV, S. A. und FIEBIG, M.: First-order multi-k phase transitions and magnetoelectric effects in multiferroic Co_3TeO_6 . In: *Physical Review B* 85 (2012), 214439. - DOI 10.1103/PhysRevB.85.214439
- [1] HUDL, M.; MATHIEU, R.; IVANOV, S. A.; WEIL, M.; CAROLUS, V.; LOTTERMOSER, Th.; FIEBIG, M.; TOKUNAGA, Y.; TAGUCHI, Y.; TOKURA, Y. und NORDBLAD, P.: Complex magnetism and magnetic-field-driven electrical polarization of Co_3TeO_6 . In: *Physical Review B* 84 (2011), 180404. - DOI 10.1103/PhysRevB.84.180404

Konferenzbeiträge

- [6] DPG-Konferenz, Berlin, 25.-30. März 2012: *A further step of understanding the complex magnetic order in magnetoelectric Co_3TeO_6* - Vortrag - Carolus V.; Lottermoser Th.; Hudl M.; Tolédano P. und Fiebig M.
- [5] Minisymposium on Magnetism and Magnetotransport, Schweden, 22. November 2011: *Domain topology of the magnetic order in Co_3TeO_6* - Vortrag - Carolus V.
- [4] SFB 608 Tokyo-Cologne Workshop on Strongly Correlated Transition-Metal Compounds, Köln, 7.-10. September 2011: *Investigation of multiferroic order in Co_3TeO_6 by second harmonic generation* - Poster - Carolus V.; Lottermoser Th.; Ivanov S. A.; Weil M.; Tolédano P.; Mathieu R.; Hudl M.; Nordblad P. und Fiebig M.
- [3] DPG-Konferenz, Dresden, 13.-18. März 2011: *Investigation of multiferroic order in $M_3\text{TeO}_6$ ($M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) by second harmonic generation* - Vortrag - Carolus V.; Lottermoser Th.; Ivanov S. A.; Weil M.; Mathieu R.; Hudl M.; Nordblad P. und Fiebig M.
- [2] DPG-Konferenz, Regensburg, 21.-26. März 2010: *Investigation of the triangular multiferroic order in CuCrO_2 by second harmonic generation* - Poster - Carolus V.; Kimura T. und Fiebig M.
- [1] DPG-Konferenz, Dresden, 22.-27. März 2009: *The effect of temperature and magnetic field on the diffusion of positrons in slightly deformed copper* - Poster - Koos V.; Haaks M.; Staab T. E. M. und Herzog P.