Magnetska svojstva multiferoika BiFeO3 dopiranog gadolinijom

Dragović, Jure

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:786697

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Jure Dragović

MAGNETSKA SVOJSTVA MULTIFEROIKA $BiFeO_3$ DOPIRANOG GADOLINIJEM

Diplomski rad

Zagreb, 2015

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI SMJER

Jure Dragović

Diplomski rad

Magnetska svojstva multiferoika $BiFeO_3$ dopiranog gadolinijem

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Damir Pajić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2015.

Ovaj rad je izrađen na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu u Laboratoriju za istraživanje magnetski i električnih pojava. Zahvalio bi mentoru doc. dr. sc Damiru Pajiću na vodstvu u izradi diplomskog rada, prenesenom znanju, predanosti i strpljenju. Zahvalio bi i dipl. ing. Filipu Toriću na podršci i korisnim savjetima, cijeloj grupi iz Laboratorija za istraživanje magnetskih i električnih pojava, Marku i Mirjani s kojima sam dijelio ured, svojim kolegama i prijateljima sa smjera te svima ostalima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog diplomskog rada. Želio bih posebno zahvaliti svojim roditeljima i sestri na nesebičnoj i sveobuhvatnoj podršci tijekom studija i prilikom izrade diplomskog rada.

Sažetak

Multiferoici su multifunkcionalni materijali koji pokazuju istovremeno više parametara uređenja. Međusobna povezanost tih uređenja, pogotovo feroelektričnog i magnetskog otvara mogućnost tehnološke upotrebe. U ovom radu istraživana su magnetska svojstva perovskitnog multiferoika $BiFeO_3$ dopiranog s različitim postotcima gadolinija pomoću MPMS SQUID magnetometra. Osim uobičajenih niskotemperaturnih magnetskih svojstava pomoću posebnog dodatka za MPMS SQUID magnetometar izmjerena su visokotemperaturna svojstva uzoraka, u intervalu od 2 do 800 K. Opažen je fazni prijelaz na 640 K koji opada do 635 K sa povećanjem koncentracije gadolinija te veliko razdvajanje ZFC i FC krivulja koje potječe od slabog feromagnetskog uređenja. Magnetske histereze su mjerene do polja od 5 T gdje nije bilo znakova saturacije. $BiFeO_3$ ima antiferomagnetske histereze sa malim koercitivnim poljima koje opada sa porastom temperature, dok dopirani uzorci pokazuju veliko koercitivno polje koje u određenom temperaturnom intervalu neuobičajeno raste sa porastom temperature. Mjerenja u električnom polju su pokazala male promjene u iznosu magnetizacije, ali ne i promjene u ponašanjima magnetizacije, ukazujući na čvrstu magnetsku strukturu. $BiFeO_3$ dopiran gadolinijem ima veći magnetski moment od antiferomagnetskog, čistog, $BiFeO_3$, ali dopiranjem nije postignuto primjetljivo magnetoelektrično vezanje. Iako je $BiFeO_3$ jedan od rijetkih multiferoika na sobnoj temperaturi, njegova tehnološka upotreba je stoga ograničena zbog malog magnetoelektričnog efekta, čak i u slučaju izazvanog slabog feromagnetizma prilikom provedenog dopiranja.

Magnetic properties of multiferroic $BiFeO_3$ doped with gadolinium

Abstract

Multiferroics are multifunctional materials that exhibit multiple ferroic orders at the same time. Combination of ferroelectric and magnetic order opens possibilities for technological applications. Magnetic properties of perovskite multiferroic $BiFeO_3$ doped with different concentrations of gadolinium were investigated with MPMS SQUID magnetometer. Apart from usual low temperature magnetic properties, using the special inset for MPMS SQUID magnetometar, high temperature properties of all the samples were measured in temperature interval of 2 to 800 K. Phase transition was observed at 640 K, which decreases with increase of gadolinium concentration down to 635 K, as well as huge separation between ZFC and FC curves, as a result of increasing concentration of gadolinium ions, was observed. Magnetic hysteresis loops were measured up to 5 T and no signs of saturation were visible. $BiFeO_3$ exhibits characteristic antiferromagnetic hysteresis curves with small coercive field which decreases with temperature, while the doped samples exhibit large coercive field which increases in particular temperature interval. Magnetization measured in electric field showed small changes in magnetic moment, but significant change in magnetization behaviour was absent which indicates strong magnetic structure of $BiFeO_3$. Although $BiFeO_3$ doped with gadolinium exhibits higher magnetic moment than the pure phase of $BiFeO_3$, it doesn't lead to noticeable magnetoelectric coupling. $BiFeO_3$ is one of the rare room temperature multiferroics but it's low magnetoelectric coupling limits it's technological perspective, even in the case of induced weak ferromagnetism after performed doping.

a

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Magnetska svojstva tvari **3**
2.1 Atomsko podrijetlo magnetizma 3
2.2 Dijamagnetizam 4
2.3 Paramagnetizam 5
2.4 Spontana magnetska uređenja 7
2.5 Polarizacija 9
2.5.1 Feroelektričnost 10

3 Multiferoici **12**
3.1 Magnetoelektrični efekt 13
3.2 Nekompatibilnost magnetskog i feroelektričnog uređenja 14
3.3 Multiferoici tipa I 16
3.3.1 Multiferoični perovskiti 16
3.3.2 Feroelektričnost uzrokovana usamljenim parovima elektrona . . 16
3.3.3 Geometrijska feroelektričnost 17
3.3.4 Feroelektričnost uzrokovana uređenjem naboja 17
3.4 Multiferoici tipa II 18
3.4.1 Spiralni multiferoici 18
3.4.1.1 Inverzni Dzyaloshinskii-Moriya model 19
3.4.1.2 Model spinskih struja 20
3.4.1.3 Model poništavanja električnih struja 20
3.4.2 Kolinearne magnetske strukture 21

4 Bizmut ferit i mjereni uzorci **23**
4.1 Feroelektrična i magnetska svojstva bizmut ferita 24
4.2 Bizmut ferit dopiran gadolinijem 25
4.3 Ispitivani uzorci 28

5 Eksperimentalni postav **29**
5.1 Supravodljivi kvantni interferometar 29
5.2 Mjerenje 31
5.2.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi 32
5.2.2 Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju 33
5.3 VSM magnetometar 33

6 Rezultati i rasprava **34**
6.1 ZFC i FC magnetizacija 34
6.2 Susceptibilnost paramagnetskog stanja 37
6.3 Magnetske histereze 38
6.4 Nosač za mjerenje s primjenom električnog polja 42
6.5 ZFC i FC magnetizacija u električnom polju 43
6.6 Magnetske histereze u električnom polju 44

7 Zaključak **46**

1 Uvod

Multiferoici su multifunkcionalni materijali kod kojih dolazi do pojave više parametara uređenja istovremeno. Multiferoici koji kombiniraju feroelektrično i magnetsko uređenje su od izuzetne tehnološke važnosti zbog pojave magnetoelektričnog efekta, to jest, mogućnosti kontroliranja magnetizma pomoću električnog polja i obrnuto. Mogućnosti korištenja multiferoika su brojne, primjerice, multiferoik bi mogao imati ulogu i zavojnice i kondenzatora u sustavu, pri dovoljno jakom vezanju feroelektrične i feromagnetske orijentacije bi se mogle koristiti kao bitovi, što bi udvostručilo prostor zapisivanja. Najvažnija od svih aplikacija bi trebala biti kontrola smjera polarizacije pomoću magnetskog polja i magnetizacije pomoću električnog polja, takva mogućnost bi vodila do velikih unaprijeđenja u minimizaciji uređaja za zapisivanje podataka, ali i vodila bi do velikih ušteda energije.

U ovom radu istraživana su magnetska svojstva perovskitnog multiferoika $BiFeO_3$ dopiranog gadolinijem. Bizmut ferit je jedan od najpoznatijih multiferoika koji pokazuje malo magnetoelektrično vezanje na sobnoj temperaturi. Dopiranjem gadolinija na mjesta iona bizmuta se pokušava razbiti antiferomagnetsko vezanje iona željeza te povećati magnetski odziv, ali i magnetoelektrično vezanje. Dopiranje je napravljeno za četiri različite koncentracije gadolinija x=0.01, 0.03, 0.05 i 0.10. Mjerena su magnetska svojstva u ovisnosti o temperaturi te magnetska svojstva u ovisnosti o polju na nekoliko različitih temperatura u električnom polju i bez njega.

U drugom poglavlju dan je pregled magnetskih međudjelovanja i magnetskih pojava. S obzirom na fizikalnu prirodu postoji pet različitih odziva, odnosno ponašanja materijala uslijed primjene magnetskog polja: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, antiferomagnetizam i ferimagnetizam. Dijamagnetizam je slabi efekt koji se pojavljuje kod svih materijala iz razloga što je to efekt odziva elektrona na promjenu magnetskog polja koji je najčešće zasjenjen drugim jačim interakcijama. Paramagnetizam se pojavljuje kod materijala kod kojih su lokalizirani nespareni elektroni nasumično orijentirani u prostoru. Feromagnetizam, antiferomagnetizam i ferimagnetizam su spontana magnetska uređenja koja se pojavljuju kod različitih materijala ispod određene temperature prijelaza.

U trećem poglavlju opisana je fizikalna pozadina magnetoelektričnog efekta te su opisane vrste multiferoika. Multiferoici tipa I su: perovskitni multiferoici, multiferoici kod kojih je feroelektričnost uzrokovana usamljenim parovima elektrona, multiferoici kod kojih je feroelektričnost uzrokovana uređenjem naboja i multiferoici kod kojih je feroelektričnost uzrokovana geometrijom sustava. Multiferoici tipa II su: spiralni multiferoici i kolinearne magnetske strukture. Također, opisani su fizikalni mehanizmi koji vode na multiferoičnost kod spiralnih multiferoika.

U četvrtom poglavlju opisana su strukturna, feroelektrična i magnetska svojstva perovskitnog multiferoika bizmut ferita. Također, opisane su različite mogućnosti dopiranja kojima se nastoji povećati magnetoelektrično vezanje te su opisana strukturna i magnetska svojstva bizmut ferita dopiranog gadolinijem.

U petom poglavlju dan je kratak opis uređaja na kojem su izvršena mjerenja, SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) magnetometra modela MPMS (Magnetic Property Measurement System). SQUID je strujno-naponski pretvarač magnetskog toka temeljen na Josephsonovom efektu. To je danas najpreciznija metoda mjerenja makroskopske magnetizacije.

U šestom poglavlju iznijeti su rezultati mjerenja i analiza dobivenih rezultata. Istraživana su magnetska svojstva čistog bizmut ferita i bizmut ferita dopiranog sa različitim postotcima gadolinija. Temperaturno ponašanje magnetizacije je pokazalo porast razdvajanje ZFC i FC magnetizacije sa porastom koncentracije gadolinija. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju je ukazala na antiferomagnetsko uređenje kod $BiFeO_3$ sa malim koercitivnim poljem. Dopirani uzorci ukazuju na slabo feromagnetsko ponašanje sa velikim koercitivnim poljem koje nije simetrično s obzirom na 0 Oe što je posljedica nesaturiranja sustava do 5 T. Koercitivno polje raste sa porastom temperature. Mjerenja u električnom polju pokazuju neznatno magnetoelektrično vezanje, ali nema znatnih promjena u magnetskom ponašanju.

2 Magnetska svojstva tvari

2.1 Atomsko podrijetlo magnetizma

Da bi se shvatilo atomsko podrijetlo magnetizma može se promatrati atom vodika koji se sastoji od jednog elektrona i jednog protona.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Kao rješenje se dobiva kvantizirana valna funkcija koja ovisi o tri kvantna broja: glavnom n, orbitalnom l i magnetskom m_l.

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\Phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\Theta,\Phi) \tag{2.2}$$

Zbog sferne simetrije Coulombovog potencijala valnu funkciju Ψ je moguće separirati na produkt radijalne funkcije R, koja ovisi samo o radijusu r i funkcije kuta Y, koja ovisi o kutevima Θ i Φ.

Glavni kvantni broj n određuje energijski nivo elektrona i najniža vrijednost mu je $n = 1$. Orbitalni kvantni broj l određuje orbitalnu kutnu količinu gibanja $|L|$.

$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \tag{2.3}$$

Magnetski dipolni moment elektrona u stanju l je također kvantiziran i iznosi:

$$m = \mu_B\sqrt{l(l+1)} \tag{2.4}$$

gdje je μ_B=$\frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohrov magneton. Međutim, postoje još dva kvantna broja koja se ne dobivaju iz Schrödingerove jednadžbe. Ona ne uzima u obzir relativističke efekte tako da je za njihovo dobivanje potrebno promatrati Diracovu jednadžbu. Prvi od tih kvantnih brojeva je spinski kvantni broj s, a drugi kvantni broj je m_s, koji je spinski analogon magnetskom kvantnom broju m_l. Iznos spinskog magnetskog dipolnog momenta je:

$$m = g_e\mu_B\sqrt{s(s+1)} \tag{2.5}$$

gdje se g_e naziva g-faktorom elektrona i iznosi 2.002319. Energija elektrona u magnetskom polju se može pisati kao :

$$E = g\mu_B m_s B \tag{2.6}$$

Ukupni doprinos momentu kutne količine gibanja je:

$$m = g_j\mu_B\sqrt{j(j+1)} \tag{2.7}$$

gdje je $j = l + s$, a g_j Landeov g-faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{2.8}$$

Primjeni li se vanjsko magnetsko polje H na neki materijal, ukupno magnetsko polje u materijalu je B. Veza između te dvije veličine u CGS sustavu glasi:

$$B = H + 4\pi M \tag{2.9}$$

gdje je M volumna magnetizacija i definirana je kao magnetski dipolni moment po jedinici volumena.

Svojstva materijala nisu definirana samo iznosom i smjerom magnetizacije i ukupnog magnetskog polja, već i načinom na koji se te veličine mijenjaju sa primijenjenim vanjskim magnetskim poljem. Magnetska susceptibilnost je definirana kao:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \left[\frac{emu}{cm^3 Oe}\right]. \tag{2.10}$$

Ukoliko je ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju linearna tada se može jednostavnije pisati:

$$\chi = \frac{M}{H}. \tag{2.11}$$

Omjer ukupnog magnetskog polja i primijenjenog magnetskog polja govori o tome koliko je materijal permeabilan na vanjsko magnetsko polje, te se stoga i zove magnetska permeabilnost.

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{2.12}$$

Veza između magnetske permeabilnosti i susceptibilnosti je:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi. \tag{2.13}$$

Materijali za koje vrijedi da je $\chi < 0$ nazivaju se dijamagnetskim, a za one za koje vrijedi da je $\chi > 0$ paramagnetskim. Međutim, postoje materijali koji se spontano uređuju ispod neke temperature prijelaza bez prisustva polja. Takva magnetska uređenja su: feromagnetsko, ferimagnetsko i antiferomagnetsko uređenje.

2.2 Dijamagnetizam

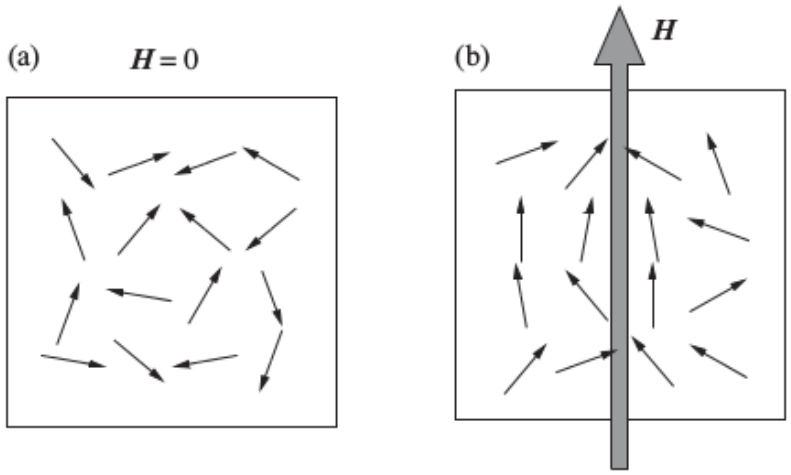
Dijamagnetski doprinos magnetskom dipolnom momentu je posljedica promjene u orbitalnom gibanju elektrona zbog vanjskog magnetskog polja. Pojavljuje se u svim materijalima, ali je zbog svog slabog utjecaja, najčešće, zasjenjen nekim drugim međudjelovanjima. Dijamagnetski doprinos se može intuitivno shvatiti kao generiranje dodatnih struja, po Lentzovu pravilu, koje žele poništiti to polje. Iznos dijamagnetske susceptibilnosti je dan izrazom:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 Ze^2}{6m_e} < r^2 >_{srednje} \tag{2.14}$$

gdje je N broj atoma po jedinici volumena, Z broj elektrona, $< r^2 >_{srednje}$ srednji kvadratni radijus. Dijamagnetska susceptibilnost je uvijek negativna i ne postoji eksplicitna ovisnost o temperaturi, ali postoji mala temperaturna ovisnost u članu $< r^2 >_{srednje}$ koja se najčešće zanemaruje. Iznos dijamagnetske susceptibilnosti je često zanemariv i iznosi $\sim 10^{-6}$ (CGS sustav).

2.3 Paramagnetizam

Paramagnetizam je efekt koji se javlja kod materijala koji imaju neto magnetski moment različit od nule. U takvom materijalu su magnetski momenti jako slabo međusobno vezani što omogućuje toplinskoj energiji da ih usmjeri u svim proizvoljnim smjerovima kao što je prikazano na slici 2.1(a). Ukoliko se primijeni magnetsko polje, doći će do usmjeravanja magnetskih momenata u smjeru polja, a broj tih momenata će ovisiti o jakosti polja (slika 2.1(b)). Susceptibilnost kod paramagneta je



Slika 2.1: Shematski prikaz usmjeravanja magnetskih momenata kod paramagnetskih materijala: (a) ne postoji preferirani smjer bez prisustva magnetskog polja, (b) odgovor magnetskih momenata kad se uključi magnetsko polje srednje jakosti.

pozitivna i iznosi 10^{-3}-10^{-5} (CGS sustav). Za razliku od dijamagnetske susceptibilnosti gdje ne postoji ovisnost o temperaturi ili je vrlo mala, kod nekih paramagneta će ta ovisnost biti značajna i ona je opisana Langevinovom teorijom. Koristi se Boltzmanova statistika da bi se izračunala vjerojatnost da se magnetski moment nalazi na kutu Θ s obzirom na magnetsko polje. Svaki magnetski dipol pridonosi magnetizaciji, koja je paralelna sa magnetskim poljem, sa članom $m\cos\Theta$. Pretpostavi li se da se magnetski momenti mogu orijentirati u svim smjerovima jednako, za magnetizaciju se dobiva:

$$M = Nm\left[\coth\left(\frac{mH}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{mH}\right] = NmL(\alpha) \tag{2.15}$$

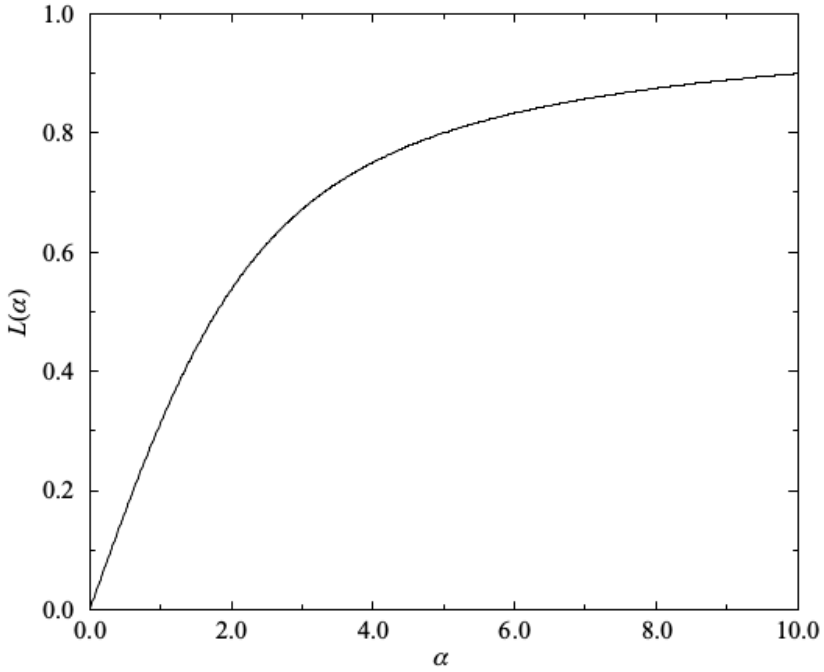
gdje je $\alpha = mH/k_BT$, a $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ Langevinova funkcija. Izgled Langevinove funkcije je prikazan na slici 2.2. Za malu vrijednost α Langevinova funkcija se

može razviti u Taylorov red:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots . \tag{2.16}$$

Zadrži li se samo prvi član tada se za magnetsku susceptibilnost dobiva:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \tag{2.17}$$



Slika 2.2: Langevineova funkcija, $L(\alpha)$.

gdje je $C = Nm^2/3k_B$ Curieva konstanta. Izraz (2.17) se još naziva i Curievim zakonom. Izraz (2.15) je izveden u klasičnom slučaju, kad magnetski dipolni moment može zauzeti sve moguće orijentacije u prostoru. Međutim, magnetski dipolni moment je kvantiziran i može zauzimati samo određene orijentacije. Ukupna magnetizacija tada glasi:

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2j}\alpha \right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right] = NgJ\mu_B B_J(\alpha) \tag{2.18}$$

gdje je B_J Brillouinova funkcija. Razvijajući Brilluinovu funkciju u red i zadržavajući se na prvom članu dobiva se:

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \tag{2.19}$$

Langevinova teorija paramagnetizma pretpostavlja da su elektroni lokalizirani na atomu međutim, to nije slučaj kod prijelaznih metala. Kod njih su elektroni delokalizirani i susceptibilnost ne ovisi o temperaturi. Takva vrsta paramagnetizma se naziva Paulijev paramagnetizam i doprinos susceptibilnosti je dan izrazom

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 (N/V)}{E_F} \tag{2.20}$$

gdje je E_F Fermijeva energija [1].

2.4 Spontana magnetska uređenja

Feromagnetski materijali zadržavaju spontanu magnetizaciju i bez prisustva polja. Svi magnetski momenti su usmjereni u jednom smjeru. Hamiltonijan za feromagnetski materijal u magnetskom polju se može zapisati kao:

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j + g\mu_B \sum_j S_j \cdot H \tag{2.21}$$

gdje je J_{ij} integral izmjene, koji je za feromagnete uvijek pozitivan. Prvi član u izrazu (2.21) predstavlja Heisenbergovu energiju izmjene, dok drugi član predstavlja Zeemanovu energiju prikazanu i izrazom (2.6).

Weissov model molekulskog polja objašnjava spontana magnetska uređenja. Efektivno molekulsko polje na na i-tom čvorištu se definira [2]:

$$H_W = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} S_j. \tag{2.22}$$

Ukupna energija izmjene između i-tog spina i njegovih susjeda je $-2\sum_j Jij S_i \cdot S_j$, gdje faktor dva dolazi zbog dvostrukog brojanja. Taj član se može zapisati i kao:

$$-2S_i \cdot \sum_j J_{ij} S_j = -g\mu_B S_i \cdot H_W. \tag{2.23}$$

Međudjelovanje izmjene je zamijenjeno sa efektivnim molekulskim poljem kojeg proizvode susjedni spinovi. Tada se hamiltonijan (2.21) može zapisati i kao:

$$\mathcal{H} = g\mu_B \sum_i S_i \cdot (H + H_w) \tag{2.24}$$

što ima oblik kao paramagnetski hamiltonijan u magnetskom polju. Weissovo molekulsko polje predstavlja mjeru reda u sistemu te se može zapisati i kao:

$$H_W = \lambda M \tag{2.25}$$

gdje je λ konstanta koja predstavlja jakost molekulskog polja u ovisnosti o magnetizaciji. Uzimajući u obzir Weissovo molekulsko polje trivijalno se dobije i Curie-Weissov zakon:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}. \tag{2.26}$$

Kada je $T \approx \Theta$ magnetska susceptibilnost divergira i ukazuje na feromagnetski fazni prijelaz.

Ukoliko je međudjelovanje izmjene negativno, $J < 0$, molekulsko polje je orijentirano tako da tjera magnetske momente da se slažu antiparalelno jedno drugima. Materijali sa takvim ponašanjem se nazivaju antiferomagneti. Antiferomagnetski sustavi se često shvaćaju kao dvije spojene podrešetke (A i B), gdje jedna ima spinove

u jednom, a druga u drugom smjeru. Weissovo molekulsko polje u takvom pojednostavljenom modelu može se pisati kao:

$$H_W^A = -|\lambda| M_B \tag{2.27a}$$

$$H_W^B = -|\lambda| M_A \tag{2.27b}$$

gdje je λ molekulsko polje koje je u ovom slučaju negativno. Magnetska susceptibilnost u slučaju negativnog Weissovog polja ima oblik:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}. \tag{2.28}$$

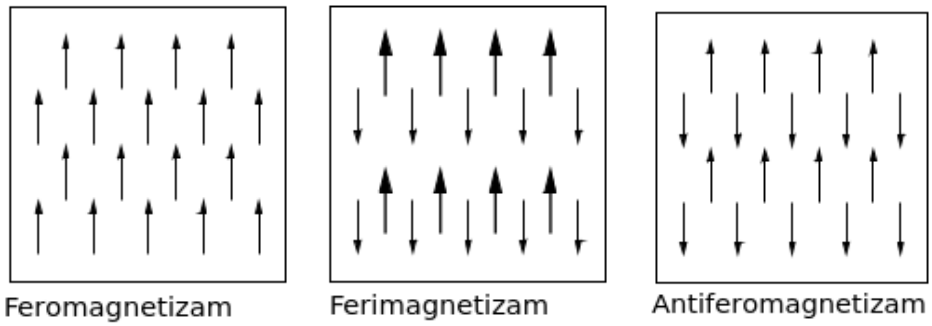
Kada je $T \approx \Theta$ dolazi do promjene u ponašanju susceptibilnosti, ali ne i divergencije kao što je bio slučaj kod feromagneta.

Ferimagnetski materijali pokazuju sličnosti sa feromagnetskim materijalima u tome što zadržavaju spontanu magnetizaciju i bez prisustva polja. Međutim, međudjelovanje izmjene kod ferimagneta vodi na antiparalelno uređenje lokaliziranih momenata. Model koji dobro opisuje ferimagnetske materijala je sličan ranije diskutiranom antiferomagnetskom modelu, ali u ovom slučaju podrešetke nemaju jednake iznose magnetizacije što vodi na neto magnetski moment različit od nule. Weissovo molekulsko polje različitih podrešetki se može pisati kao:

$$H_W^A = -|\lambda_{AB}| M_B + |\lambda_{AA}| M_A \tag{2.29a}$$

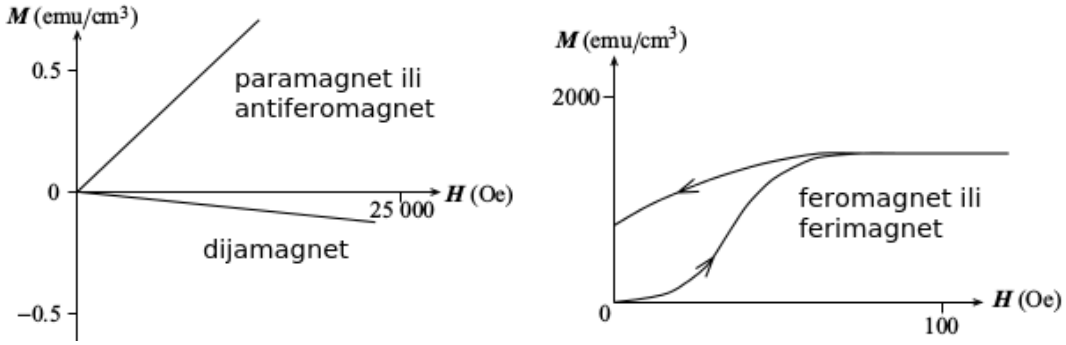
$$H_W^B = -|\lambda_{AB}| M_A + |\lambda_{BB}| M_B \tag{2.29b}$$

Na slici 2.3 su prikazana spontana magnetska uređenja.



Slika 2.3: Shema magnetskih dipola u spontano uređenim magnetskim materijalima.

Međutim, Weissov model ne opisuje dobro ovisnost magnetizacije o magnetskom polju. Feromagnetski materijali pokazuju domensku strukturu koja nastaje radi minimizacije magnetske energije. Primjenjivanjem magnetskog polja na takav materijal dolazi do gibanja domenskih zidova koji zapinju o različitim defektima u materijalu. Takvo zapinjanje generira magnetski moment i bez prisutnosti polja te vodi na široke krivulje histereze. Primjeri magnetskih histereza za različita uređenja su prikazani na slici 2.4.



Slika 2.4: Magnetske histereze za (lijevo) antiferomagnete i dijamagnete te magnetske histereze za (desno) feromagnete i ferimagnete.

2.5 Polarizacija

Polarizacija $\vec{P}$ je definirana kao dipolni moment po jedinici volumena. Ukupni dipolni moment definira se kao:

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r}_n \tag{2.30}$$

gdje je $\vec{r}_n$ vektor položaja naboja q_n. Dipolni moment proizvodi električno polje koje je oblika:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \tag{2.31}$$

Dielektrična konstanta ϵ izotropnog sredstva u odnosu na vakuum je definirana kao:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi_e \tag{2.32}$$

gdje E predstavlja makroskopsko polje, a χ_e je dielektrična susceptibilnost.

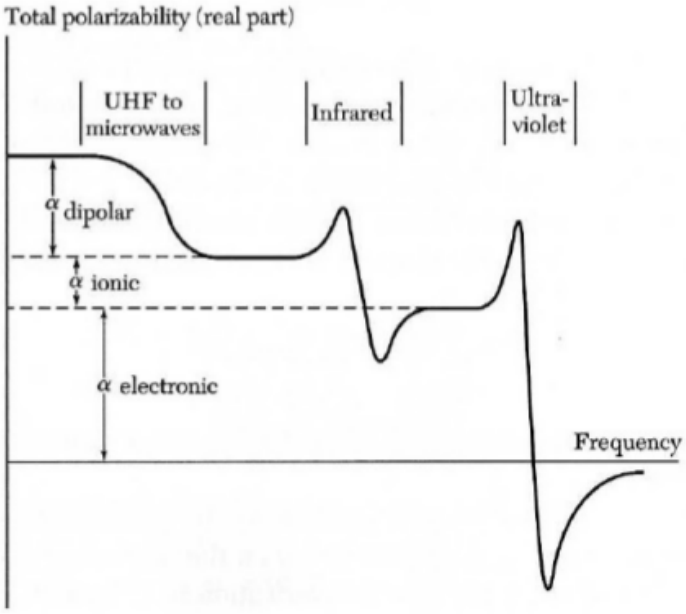
Dipolni moment kod dielektrika, za mala polja, proporcionalan je električnom polju:

$$p = \alpha E_{loc} \tag{2.33}$$

gdje je α atomska polarizabilnost, a E_{loc} lokalno električno polje koje se može rastaviti na tri doprinosa: prosječno polje koje polarizira cijeli sustav, polje stvoreno jediničnim ćelijama u neposrednom okruženju i polje polarizacije materijala koje dolazi od udaljenih jediničnih ćelija. Veza između dielektrične konstante i polarizabilnosti dana je Clausius-Mossoti relacijom:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{\alpha(\omega)}{3\epsilon_0 V_c} = \frac{N\alpha(\omega)}{3\epsilon_0} \tag{2.34}$$

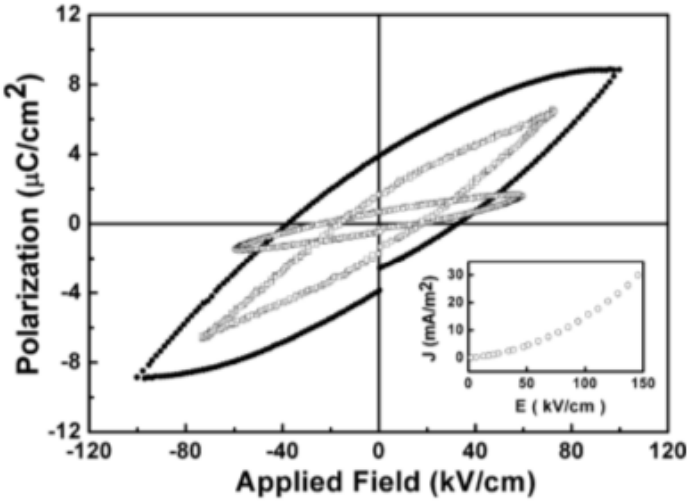
gdj je N broj jediničnih ćelija u jedinici volumena, a V_c volumen jedinične ćelije. Atomska polarizabilnost posjeduje i frekvencijsku ovisnost čiji doprinosi su prikazani na slici 2.5. Atomska polarizabilnost potječe od polarizacije pojedinih atoma i iona α_e, od pomicanja različito nabijenih iona od simetričnog položaja (ionski kristali) α_e i rotacije molekula u električnom polju koje već imaju električni dipolni moment α_d.



Slika 2.5: Realni dio ukupne polarizabilnosti α kao funkcija frekvencije.

2.5.1 Feroelektričnost

Feroelektričnost je svojstvo pojedinih materijala koji zadržavaju spontanu električnu polarizaciju koja se može okretati primjenom električnog polja. Kod većine materijala inducirana polarizacija P je proporcionalna vanjskom električnom polju. Takvi materijali se nazivaju dielektricima čija svojstva su ranije diskutirana. Međutim, postoje materijali kod kojih veza između polarizacije i električnog polja nije linearna. Takvi materijali, zbog sličnosti u ponašanju paramagneta i feromagneta u magnetskom polju, se nazivaju paraelektrici i feroelektrici. Feroelektrici zadržavaju spontanu polari-



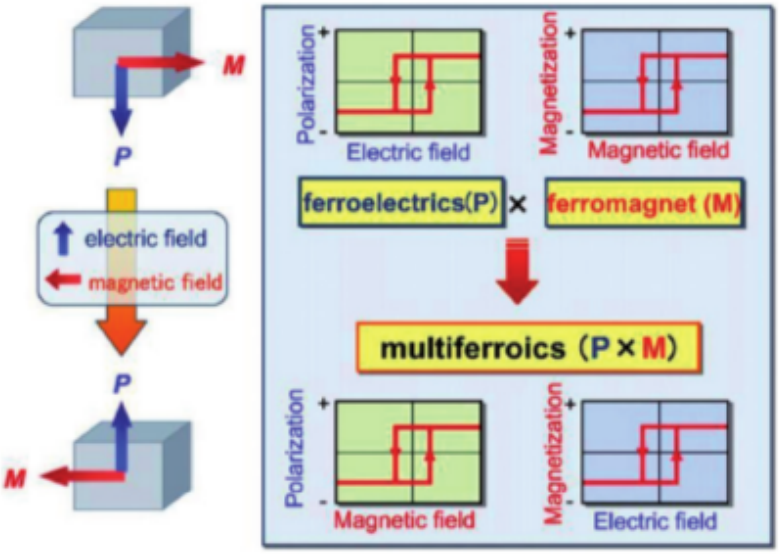
Slika 2.6: Feroelektrične krivulje histereze za jednofazni $BiFeO_3$. U donjem desnom kutu je prikazana ovisnost struje proboja o primijenjenom polju. [4]

zaciju i kada se električno polje isključi što ukazuje da će ovisnost polarizacije o elek-

tričnom polju činiti krivulje histereze. Na slici 2.6 prikazane su feroelektrične krivulje histereze za jednofazni $BiFeO_3$. Feroelektrično uređenje u materijalima se događa samo ispod Curieve temperature T_C, iznad koje je materijal u paraelektričnom stanju [3].

3 Multiferoici

Multiferoici su multifunkcionalni materijali kod kojih dolazi do pojave više parametara uređenje istovremeno. Oni kombiniraju magnetsko uređenje sa: feroelektričnim, feroelastičnim ili ferotoroidalnim. Od velikog tehnološkog interesa je kombinacija magnetskog i feroelektričnog uređenja zbog pojave magnetoelektričnog efekta (ME), to jest, mogućnosti kontroliranja magnetizma pomoću električnog polja i obrnuto, kao što je prikazano na slici 3.1. Magnetoelektrični efekt omogućuje zapisivanje magnetske memorije električnim putem te otvara mogućnost ubrzanog razvoja spintronike. Kod multiferoika su također jako zanimljivi feroelektrični perovskitni oksidi,



Slika 3.1: Shematski prikaz feroelektričnih i feromagnetskih histereza i njihova međusobna kontrola kod multiferoika. [5]

koji pokazuju jaku feroelastičnost. Istovremeno naprezanje i postojanje spontane polarizacije omogućuje takvim materijalima široku upotrebu u sustavima gdje je potrebno elastičnu energiju pretvarati u električnu ili obrnuto [6]. Feroelastik je materijal koji posjeduje spontanu deformaciju koja se može mijenjati sa naprezanjem sustava. Feroelastičnost se javlja kod materijala koji imaju dva ili više orijentacijskih stanja koja su identična u kristalnoj strukturi bez prisustva naprezanja. Mehaničkim naprezanjem sistem se može prebacivati iz jednog u drugo stanje. Poznati feroelastični materijal je intermetalik NiTi koji posjeduje strukturni fazni prijelaz iz kubičnog u monoklinski martenzitni, pri niskoj temperaturi, sa jako deformiranom jediničnom ćelijom. Da bi se spriječila velika promjena u obliku, niskotemperaturna faza spontano formira dvije različito orijentirane feroelastične domene koje se lako deformiraju sa primjenom naprezanja.

Magnetski toroidalni moment je uglavnom vezan uz kružne (prstenaste) spinske strukture. Materijali kod kojih postoji takvo spinsko uređenje se nazivaju ferotoroidici. Dok su feroelastici invarijantni i na prostorne i na vremensku simetriju, a fe-

roelektrici i feromagneti invarijantni na samo jednu ili drugu simetriju, ferotoroidici nisu invarijantni niti na jednu od te dvije simetrije. Spontani toroidalni moment kod takvih materijala bi trebao biti promjenjiv sa mijenjanjem magnetskog ili električnog polja, međutim, takvi efekti nisu još eksperimentalno potvrđeni.

3.1 Magnetoelektrični efekt

Magnetoelektrični efekt opisuje vezanje između električnog i magnetskog polja u materijalu to jest, induciranje magnetizacije M pomoću električnog polja E ili polarizacije P pomoću magnetskog polja H. Već je 1888. Röntgen opazio da gibanjem dielektrika u električnom ili magnetskom polju on postaje magnetiziran ili polariziran. Curie je 1894. predvidio intristični magnetoelektrični efekt kod nekih kristala. Prvo uspješno opažanje takvog efekta je postignuto 1961. kod Cr_2O_3 gdje je koeficijent magnetoelektričnog vezanja iznosio 4.13 ps m^{-1} [7].

Magnetoelektrični efekt se može shvatiti termodinamički pomoću Landauove teorije. Razvoj slobodne energije za magnetoelektrični sustav može se pisati kao:

$$\begin{aligned} F(E,H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j \\ -\alpha_{ij}E_iH_j - \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_JH_k - \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k - \cdots \end{aligned} \tag{3.1}$$

gdje je F_0 slobodna energija osnovnog stanja, (i,j,k) tri prostorne koordinate, E_i i H_i komponente magnetskih i električnih polja s obzirom na prostorne koordinate, P_i^s i M_i^s komponente spontane polarizacije P^s i magnetizacije M^s, ϵ_0 i μ_0 dielektrična i magnetska susceptibilnost vakuma, ϵ_{ij} i μ_{ij} tenzori drugog ranga dielektrične i magnetske susceptibilnosti, β_{ijk} i γ_{ijk} koeficijenti tenzora trećeg ranga i α_{ij} komponenta tenzora α koji je povezan sa linearnim magnetoelektričnim efektom i predstavlja indukciju polarizacije pomoću magnetskog polja ili magnetizacije pomoću električnog polja. Polarizacija je definirana kao:

$$P_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P^s + \epsilon_0\epsilon_{ij}E_j + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \gamma_{ijk}H_iE_j + \cdots, \tag{3.2}$$

a magnetizacija kao:

$$M_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0\mu_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}H_jE_i + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \cdots. \tag{3.3}$$

Magnetoelektrični efekt kod jednofaznih spojeva je najčešće malen i nije praktičan za tehnološku upotrebu. Visoki magnetoelektrični efekti su dobiveni kod kompozitnih materijala, primjerice, u slučaju višeslojnih struktura koje se sastoje od feromagnetskih piezomagnetskih slojeva i feroelektričnih piezoelektričnih slojeva. U takvim materijalima magnetoelektrični efekt je produkt magnetorestriktivnog i piezoelektričnog efekta [8]. Jedan od načina da se poveća magnetoelektrični efekt u jednofaznim spojevima je iskorištavanje jakih unutarnjih elektromagnetskih polja kod komponenata

sa velikim dielektričnim i magnetskim susceptibilnostima. Međutim, postoji gornja granica vrijednosti magnetoelektričnog efekta koja je definirana kao:

$$\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ii}\mu_{jj} \tag{3.4}$$

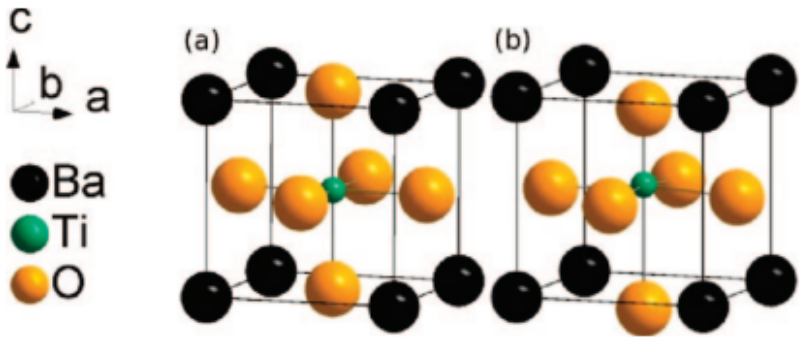
ili kao

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \tag{3.5}$$

gdje χ^e i χ^m predstavljaju električnu i magnetsku susceptibilnost. Izrazi (3.4) i (3.5) su i eksperimentalno potvrđeni [9].

3.2 Nekompatibilnost magnetskog i feroelektričnog uređenja

Ukoliko se promatra simetrija sustava, za pojavu feroelektričnosti potreban je lom inverzije prostorne simetrije dok lom vremenske simetrije nije nužan. Također, ne bi dolazilo do spontane polarizacije da strukturna deformacija visoko simetrične paraelektrične faze ne slama prostornu simetriju inverzije. Orijentacija polarizacije se mora razlikovati od kristalografskog smjera koji definira simetriju točkaste grupe. Za pojavu magnetskog uređenja preduvjet je lom vremenske simetrije, dok se lom prostorne simetrije najčešće događa, ali nije nužno potreban. Unutar 233 Shubnikove točkaste grupe samo njih 13 dopušta istodobno pojavljivanje spontane polarizacije i magnetizacije. Ovo ograničenje donekle objašnjava činjenicu da su multiferoici jako rijetki u prirodi. Također, treba uzeti u obzir i da tih 13 grupa ne moraju nužno voditi na multiferoičnost [10].

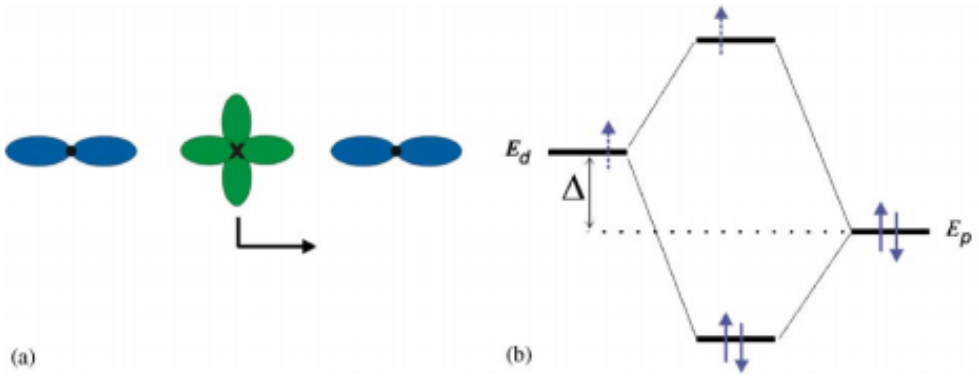


Slika 3.2: Jedinične ćelije $BaTiO_3$ u (a) visokotemperaturnoj paraelektričnoj kubičnoj $Pm-3m$ strukturi i (b) niskotemperaturnoj feroelektričnoj tetragonskoj P4mm strukturi. U tetragonskoj jediničnoj ćeliji dolazi do pomaka atoma duž z-osi, dok je ćelija izdužena duž c-osi. [11]

Većina tehnološki zanimljivih feroelektrika, poput $BaTiO_3$ i $(Pb,Zr)TiO_3$, su oksidi prijelaznih metala sa perovskitnom strukturom (ABO_3). Kristalna struktura $BaTiO_3$ je prikazana na slici 3.2. Uobičajno je da se u visokotemperaturnoj kubičnoj strukturi mali kationi smještaju na B-lokaciju (Ti), to jest u centar oktaedra u čijim vrhovima

su ioni kiska, a na A-lokacije (Ba), to jest vrhove jedinične ćelije, se smještaju veliki kationi. Također, u perovskitnoj strukturi kristaliziraju i brojni magnetski oksidi. Međutim, najčešće ne postoji nikakvo "preklapanje" takvih uređenja, što vodi na zaključak da jedno uređenje ne vodi na pojavljivanje drugog.

Velika većina feroelektrika koji kristaliziraju u perovskitnoj strukturi sadrže prijelazne metale sa elektronskom konfiguracijom d^0, kao npr. Ti^{4+} ili Ta^{5+}, na B-lokacijama. Prazna d orbitala se čini nužnom za pojavu feroelektričnosti, iako to ne znači da će sve perovskitne strukture sa praznim d orbitalama prijelaznih metala pokazivati feroelektrična svojstva. Za razliku od feroelektričnosti kod perovskitnih struktura, za magnetsko uređenje potrebne su djelomično popunjene d ili f orbitale prijelaznih metala, kao npr Cr^{3+}, Mn^{3+} i Fe^{3+} iona. Elektroni u d i f orbitalama se sparuju po Hundovim pravilima [3]. Razlika u popunjavanjima d orbitala prijelaznih metala na B-lokaciji za feroelektrična i magnetska uređenja vodi na zaključak da se ta dva uređenja međusobno isključuju.



Slika 3.3: (a) Pomak prijelaznog metala prema jednom od iona kisika i (b) shematski prikaz energetskih nivoa za prazne d orbitale (pune strelice) i za polupopunjene d orbitale (iscrtkane strelice).

Feroelektrični fazni prijelaz iz paraelektrične faze, koja se ponaša kao obični dielektrik, u niskotemperaturnu fazu praćen je pomakom B-lokacije prijelaznog metala, kao što je prikazano na slici 3.2. Međutim, ionske veze perovskitnih struktura su uvijek centrosimetrične, što ne vodi na feroelektrično stanje. Za centrosimetrične strukture, kratkodosežno Coulombovsko odbijanje između elektronskih oblaka je minimizirano. Iz toga slijedi da je feroelektrična stabilnost određena ravnotežom dvaju doprinosa: kratkodosežnog Coulombsokog odbijanja i povoljnog vezanja iona koje stabilizira feroelektričnu fazu. Stabilizacija deformiranih struktura kod feroelektričnih oksida je opisana pomoću Jahn-Tellerovog efekta drugog reda [12]. Jahn-Tellerov efekt opisuje geometrijsku distorziju molekula ili iona kod sustava čije je osnovno stanje degenerirano i zbog toga je nestabilno. Za primjer se može uzeti $BaTiO_3$. Prazne d orbitale prijelaznog metala (Ti^{4+}) služe za upostavu jake kovalentne veze sa ionima kisika što smanjuje Ti-O odbijanje. Također, ponekad je poželjno pomica-

nje iona prijelaznog metala iz centra O_6 oktaedra prema jednom (ili tri) iona kisika tako da se sa njima pojača kovalentno vezanje, a sa ostalim ionima kiska smanji. Hibridizacijski integral preklopa t_{pd} valnih funkcija Ti i O iona se mijenja u $t_{pd}(1+gu)$ gdje je u koeficijent distorzije, a g konstanta vezanja. Aproksimacija drugog reda daje dodatni član energiji:

$$\delta E \cong -2t_{pd}^2(gu)^2/\Delta \tag{3.6}$$

gdje je Δ procjep kojeg naboj treba prijeći [13]. Ukoliko je u^2 dovoljno velik, deformacije u sustavu će voditi na feroelektrično uređenje.

3.3 Multiferoici tipa I

Multiferoici tipa-I čine najbrojniju skupinu multiferoika. Najčešće im je temperatura feroelektričnog i magnetskog uređenja visoko iznad sobne temperature što bi značilo da su primjenjivi u razvoju tehnologije. Međutim, magnetoelektrični efekt kod takvim materijala je najčešće jako slab. Postoje mnoge vrste multiferoika tipa I, ali ovdje će se diskutirati samo četiri najvažnije [14].

3.3.1 Multiferoični perovskiti

Multiferoični perovskiti su oksidi koji sadrže više zasebnih funkcionalnih jedinica. Najčešće se koriste necentrosimetrične jedinice koje vode na jaki dielektrični odziv i na feroelektričnost i jedinice koje nose magnetski moment. Najčešće se u A-lokacije smještaju kationi sa elektronskom konfiguracijom $(ns)^2$, kao Bi^{3+} i Pb^{3+}, koji vode na feroelektrične deformirane strukture. U isto vrijeme se na B-lokacije smještaju magnetski ioni koji uvode magnetska uređenja. Na ovakav način se zaobilazi problem koji je postojao kada se multiferoičnost pokušavala dobiti samo od jednih iona. Prema Ginzburg-Landau-Devonshire teoriji termodinamički potencijal Φ multiferoičnog sustava se može zapisati kao [15]:

$$\Phi = \Phi_0 + aP^2 + \frac{b}{2}P^4 - PE + a^{'}M^2 + \frac{b^{'}}{2}M^4 - MH + \gamma P^2M^2 \tag{3.7}$$

gdje je Φ_0 referentni potencijal, a,$a^{'}$,b,$b^{'}$ i γ su funkcije temperature. Član γP^2M^2 predstavlja član vezanja između P i M. Iako je vezanje slabo, varijacije M utječu na feroelektričnost i magnetski prijelaz bi se vidio kao promjena u dielektričnoj konstanti $\epsilon \propto \partial^2\Phi/\partial P^2$ oko temperature prijelaza, što je i eksperimentalno potvrđeno [16].

3.3.2 Feroelektričnost uzrokovana usamljenim parovima elektrona

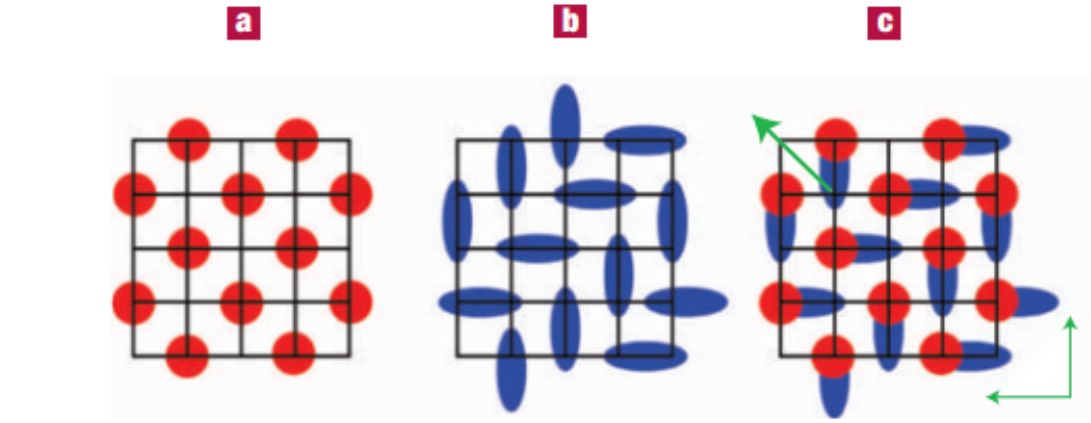
Kod $BiFeO_3$, $BiMnO_3$ i $PbVO_3$, Bi^{3+} i Pb^{2+} ioni imaju važnu ulogu u stvaranju feroelektričnog uređenja. Uobičajno je da ioni sa dva valentna iona tvore hibridizirajuće orbitale, ali to se ne događa uvijek. Kod nekih spojeva ti elektroni ne sudjeluju u stvaranju kemijske veze te se nazivaju usamljenim parovima (engl. *lone-pairs*). Takvi

parovi vode na lom prostorne simetrije što u konačnici inducira i stabilizira feroelektrično uređenje. Kod perovskitnih struktura, ioni sa usamljenim parovima elektrona uvijek zauzimaju A-lokacije što omogućava magnetskim prijelaznim metalima da zauzmu B-lokacije. Pomoću takvog rasporeda iona se može se dobiti magnetoelektrični učinak.

3.3.3 Geometrijska feroelektričnost

Feroelektričnost kod $RMnO_3$, gdje je R mali ion iz rijetkih zemalja, nije povezana sa Mn^{3+} ionima već je ona uzrokovana pomakom MnO_5 bloka, što se naziva i "geometrijska" feroelektričnost. $YMnO_3$ je dobro poznati multiferoik sa Curievom temperaturom T_C=950 K i antiferomagnetskom Neelovom temperaturom T_N=77 K. Takvi materijali kristaliziraju u heksagonskoj strukturi koja se sastoji od nepovezanih slojeva MnO_5 trigonalnih bipiramida koje su razdvojene slojevima Y^{3+} iona. Unutar trigonalnih bipiramida nalaze se ioni Mn^{3+}. Pomicanjem blokova postiže se puno gušće pakiranje što minimizira energiju, ali vodi i na feroelektričnost [17].

3.3.4 Feroelektričnost uzrokovana uređenjem naboja



Slika 3.4: Tri tipa nabojnog uređenja: (a) lokaliziran na čvorištima rešetke, (b) lokaliziran na vezama (Zenerovo polaronsko stanje) i (c) feroelektrično stanje. Tanke zelene strelice određuju smjerove dipolnih momenata dok dijagonalna strelica pokazuje smjer ukupnog feroelektričnog momenta. [18]

Mehanizam koji vodi na pojavu feroelektričnosti je i "uređenje" naboja (engl. *charge ordering*) koje je opaženo kod materijala sa prijelaznim metalima, pogotovo kod onih koji imaju različite valencije. Ukoliko uređenje naboja sa obje strane veza bude nejednako, doći će do feroelektričnog uređenja. Na slici 3.4 su prikazana tri tipa uređenja naboja od kojih jedan vodi na feroelektrično uređenje. Takvi mehanizmi bi trebali postojati kod sustava $Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ili kod sustava gdje ioni posjeduju različite naboje $TbMn_2O_5$ [14].

3.4 Multiferoici tipa II

Najnovija otkrića nove klase multiferoika kod kojih feroelektričnost postoji samo u magnetski uređenom stanju su pobudila značajan interes znanstvene zajednice te su od tada pa do danas predmet intenzivnog istraživanja. Prva istraživanja su vršena na $TbMnO_3$ koji je pokazao da zadržava spontanu polarizaciju samo u niskotemperaturnoj magnetski uređenoj fazi. Kod njih je pokazano i da magnetsko polje jako utječe na smjer polarizacije to jest, primjenom kritičnog magnetskog polja u određenom smjeru dolazi do rotacije polarizacije za 90 stupnjeva [19]. Promatrajući mehanizme multiferoičnog ponašanja, multiferoici tipa II se mogu podijeliti u dvije grupe: multiferoici kod kojih je feroelektrčnost uzrokovana spiralnim magnetskim uređenjem i oni kod kojih se feroelektričnost pojavljuje za kolinearne magnetske strukture.

3.4.1 Spiralni multiferoici

Multiferoici koji posjeduju i magnetsko i feroelektrično uređenje zahtjevaju lom prostorne i vremenske simetrije. Vremenska inverzija $t \to -t$ transformira $M \to -M$ te ostavlja P invarijantnim. Iz toga slijedi da najniži član magnetoelektričnog vezanja mora biti kvadratičan u M. Također, član četvrtog reda P^2M^2 ne pridonosi feroelektričnosti iz razloga što je kompenziran energijom distorzije kristalne rešetke koja je proporcionalna sa P^2. Ukoliko je funkcija magnetizacije ovisna o prostornoj koordinati, gore navedena simetrija će dopuštati magnetoelektrično vezanje trećeg reda to jest, dopušta da se homogena polarizacija veže linearno sa nehomogenom magnetizacijom. Landauova slobodna energija za magnetoelektrično vezanje kod kubičnih struktura se može zapisati kao [20]:

$$\Phi_{ME}(r) = P \cdot \{\gamma \cdot \nabla(M^2) + \gamma^{'}[M(\nabla \cdot M) - (M \cdot \nabla)M] + \cdots\} \tag{3.8}$$

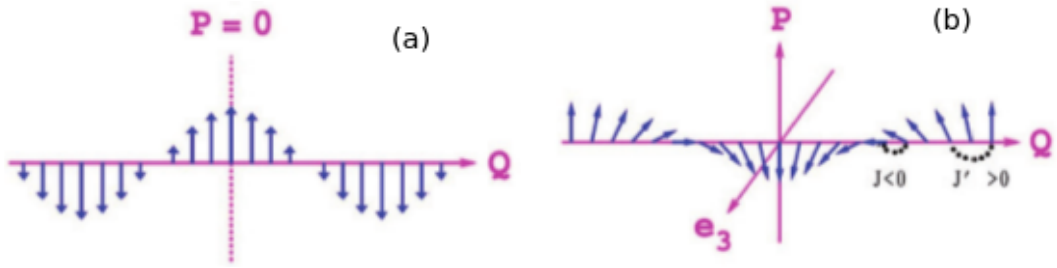
gdje su P i M vektori prostornih koordinata, a γ i $\gamma^{'}$ su konstante vezanja. Uključivanjem i članova koji su povezani sa polarizacijom te minimizacijom slobodne energije po P dobiva se:

$$P = \gamma^{'}\chi_e[M(\nabla \cdot M) - (M \cdot \nabla)M] \tag{3.9}$$

gdje je χ_e dielektrična susceptibilnost. Ovakva jednostavna analiza vodi na zaključak da će spinski frustrirani sustavi preferirati prostornu nehomogenost magnetizacije te, vjerojatno, voditi na multiferoičnost. Za primjer se može uzeti jednodimenzionalni spinski lanac sa feromagnetskom interakcijom najbližih susjeda (J <0) koji u osnovnom stanju ima sve spinove usmjerene u istom smjeru. Ukoliko se pretpostavi da postoji antiferomagnetska interakcija sljedećih najbližih susjeda (J' >0) za kojeg vrijedi da je $J'/J > 1/4$, Heisenbergov hamiltonijan se može pisati:

$$\mathcal{H} = \sum_n [J \cdot S_n \cdot S_{n+1} + J' \cdot S_n \cdot S_{n+2}] \tag{3.10}$$

gdje index n odgovara položaju na lancu. Gore pretpostavljeno međudjelovanje frustrira spinsko uređenje kao što je i prikazano na slici 3.5. Frustrirano osnovno



Slika 3.5: (a) sinusoidalno i (b) spiralno magnetsko uređenje jednodimenzionalnog lanca za ranije opisano međudjelovanje. [20]

uređenje je opisano spiralnim spinskim valom gustoće (engl. *Spin-Density Wave - SDW*) koje se može izraziti kao:

$$S_n = S_1 e_1 \cos Q \cdot r + S_2 e_2 \sin Q \cdot r \tag{3.11}$$

gdje su e_i (i=1,2,3) jedinični vektori koji tvore ortogonalnu bazu, e_3 je vektor oko kojeg spin rotira, a Q je valni vektor čija je vrijednost dana sa $cos(Q/2) = -J'/(4J)$. Ukoliko je S_1 ili S_2 jednako nula tada izraz (3.11) opisuje sinusoidalni val, kao što je prikazano na slici 3.5(a). U tom slučaju ne dolazi do induciranja feroelektričnosti zbog invarijantnosti na prostornu inverziju $r \to -r$. Ako je S_1 i S_2 različito od nule tada izraz (3.11) opisuje spiralno spinsko uređenje to jest, SDW sa rotacijom oko osi e_3 kao što je prikazano na slici 3.5 (b). Kao i sva druga magnetska uređenja, spiralno spinsko uređenje lomi vremensku simetriju. Međutim, ono također lomi i prostornu simetriju iz razloga što promjenom predznaka svih koordinata mijenja se i smjer spinske rotacije u spirali. Koristeći izraze (3.9) i (3.11) dobiva se da je polarizacija okomita na e_3 i Q:

$$\overline{P} = \frac{1}{V} \int d^3x P = \gamma' \chi_e S_1 S_2 [e_3 \times Q]. \tag{3.12}$$

Gornji model se može jednostavno proširiti na dvo- i trodimenzionalne sisteme.

Uz promatranje simetrije sistema potrebno je i razvijanje mikroskopskog mehanizma koji vodi na feroelektričnost kod spiralnih magnetskih sistema. Postoji nekoliko teorija koje objašnjavaju magnetoelektrično vezanje kod spiralnih magnetskih sistema: inverzni Dzyaloshinskii-Moriya (DM) model, model spinskih struja (KNB model) i model poništavanja električnih struja.

3.4.1.1 Inverzni Dzyaloshinskii-Moriya model Mogući mehanizam koji objašnjava pojavu feroelektričnosti u spiralnim magnetskim sistemima je pomak iona kisika pod utjecam antisimetrične DM interakcije, koja je relativistička korekcija uobičajnog međudjelovanja superizmjene [21]. Dzyaloshinskii je 1957. utvrdio da se slabi feromagnetizam može javljati u antiferomagnetskim spojevima poput Fe_2O_3, ali ne i kod izostrukturnih oksida poput Cr_2O_3, što je zaključio promatrajući simetrije spomenutih sistema. Dzyaloshinskii je predložio invarijantni razvoj slobodne energije u

obliku:

$$E_{DML} = D \cdot (M \times L) \tag{3.13}$$

gdje je D vektor ovisan o vrsti materijala, M je magnetizacija, a L je antiferomagnetski parametar uređenja. Moriya je zaključio da se invarijantnost može postići sa asimetričnim mikroskopskim vezanjem dvaju lokaliziranih magnetskih momenata S_i i S_j:

$$E_{ij}^{DM} = d_{ij} \cdot (S_i \times S_j) \tag{3.14}$$

gdje je d_{ij} predfaktor.

DM interakcija objašnjava pojavu feroelektričnosti kod $TbMnO_3$ [22]. Pretpostavljajući da su Mn ioni fiksirani, a ioni kisika se mogu micati iz njihovih ravnotežnih mjesta. Uzimajući u obzir: izotropno djelovanje superizmjene između Mn–O–Mn lanaca, elastičnu energiju koja je povezana sa pomakom iona kisika i DM interakciju dobiva se pomak iona kisika u smjeru okomitom na spinski lanac što rezultira električnom polarizacijom.

3.4.1.2 Model spinskih struja Model spinskih struja su predložili Katasura, Nagaosa i Balatsky pa se stoga još naziva i KNB model [23]. Za jednodimenzionalni spinski lanac, spinska struja od čvora n do čvora $n+1$ se može pisati kao:

$$j_{n,n+1} \propto S_n \times S_{n+1}. \tag{3.15}$$

Izraz (3.15) opisuje precesiju spina S_n u polju kojeg stvara spin S_{n+1}. DM interakcija vodi na spiralnu konfiguraciju i ponaša se kao vektorski potencijal spinske struje. Inducirani električni dipolni moment između dva čvorišta je dan izrazom:

$$P_{n,n+1} \propto r_{n,n+1} \times j_{n,n+1} \tag{3.16}$$

gdje je $r_{n,n+1}$ vektor u smjeru čvora $n+1$ od čvora n.

3.4.1.3 Model poništavanja električnih struja Ovaj model potječe od osnovnih elektromagnetskih principa [24]. Operator elektronske struje je definiran kao promjena hamiltonijana u odnosu na vektorski potencijal elektromagnetskog polja to jest:

$$J = -c\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A} \tag{3.17}$$

gdje je c brzina svjetlosti. U nerelativističkoj kvantnoj mehanici, u definiciju struje ulaze tri fizikalna doprinosa: (1) doprinos standardnog momenta, (2) spinski doprinos i (3) doprinos spin-orbit vezanja. Ukoliko se uzme za primjer jedan elektron u vodljivoj vrpci tada se hamiltonijan može zapisati kao:

$$\mathcal{H}_e = \frac{(p - e(A/c))^2}{2m^*} + \alpha \left(p - e\frac{A}{c}\right) \cdot [\sigma \times \nabla V(r)] - \mu(\nabla \times A) \cdot \sigma \tag{3.18}$$

gdje je m^* efektivna masa elektrona, α parametar efektivnog spin-orbit vezanja, $\mu = ge/2mc$ i σ je spin elektrona. U odsustvu vanjskog elektromagnetskog polja to jest, A=0, električna struja se može zapisati kao:

$$j = \frac{ieh}{2m^*}[(\nabla\Psi^*)\Psi - \Psi^*(\nabla\Psi)] + \mu c\nabla \times (\Psi^*\sigma\Psi) + \alpha e(\Psi^*\sigma\Psi) \times \nabla V(r) \tag{3.19}$$

gdje tri člana odgovaraju trima, ranije diskutiranim, fizikalnim doprinosima. Magnetizacija elektrona u vrpci sa jednostavnim spiralnim uređenjem je oblika:

$$M = M_0[\cos(Qx/a), \sin(Qx/a), 0]. \tag{3.20}$$

Električna struja povezana sa magnetizacijom je u z smjeru i oblika je:

$$J_M = \mu c\nabla \times M = \frac{\mu cqM_0}{a}[0, 0, (\cos(Qx/a)]. \tag{3.21}$$

Kod izolatora ukupna električna struja mora biti nula. Uzimajući u obzir da iz simetrijskih razloga doprinos prvog člana u izrazu (3.19) je jednak nula, dobiva se da se struje magnetskog uređenja i struje inducirane spin-orbit vezanjem moraju poništiti.

$$\mu c\nabla \times M + \alpha eM \times \nabla V(r) = 0 \tag{3.22}$$

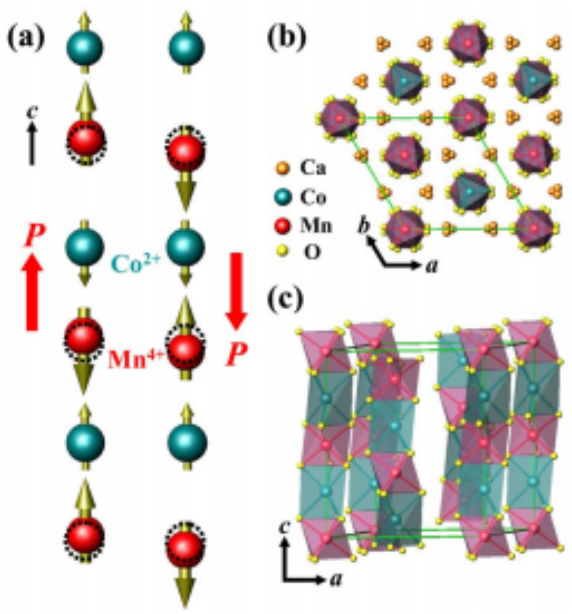
Usrednjavanjem po prostoru, ukupna feroelektrična polarizacija se može zapisati:

$$P = \frac{\epsilon_0\mu c}{\alpha e^2}\left\langle \frac{M \times (\nabla \times M)}{M_0^2} \right\rangle. \tag{3.23}$$

Očito je da se multiferoičnost ne pojavljuje kod izolatora sa popunjenim elektronskim vrpcama iz razloga što takve vrpce ne nose magnetski moment. Nekonvencionalni izolatori, izolatori sa djelomično popunjenim elektronskim vrpcama, nastaju kod materijala sa jakim elektron-elektron vezanjima u elektronskoj vrpci ili pak kod materijala koji imaju lokalizirane magnetske momente.

3.4.2 Kolinearne magnetske strukture

Postoji grupa multiferoika koja posjeduje kolinearnu magnetsku strukturu koja vodi i na feroelektrično uređenje. Polarizacija u takvim materijalima se pojavljuje kao posljedica međudjelovanja izmjene zbog različitog magnetskog vezanja na različitim atomskim čvorištima. Primjer takvog multiferoika je Ca_3CoMnO_6 koji se sastoji od jednodimenzionalnih Isingovih lanaca Co^{2+} i Mn^{4+} iona koji su prikazani na slici 3.6. Na visokim temperaturama je udaljenost između iona duž lanca ista te zbog toga postoji inverzijska simetrija i ne dolazi do pojave polarizacije. Međutim, na nižim temperaturama dolazi do slamanja inverzijske simetrije. Spinovi formiraju ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) tip magnetske strukture. Dužina feromagnetskih i antiferomagnetskih veza ($\uparrow\uparrow$ i $\uparrow\downarrow$) je različita te se zbog toga pojavljuje feroelektričnost. Razlika u duljini veza kod Ca_3CoMnO_6 proizlazi iz drugačijih valencija prijelaznih metala, Co^{2+} i Mn^{4+} iona.

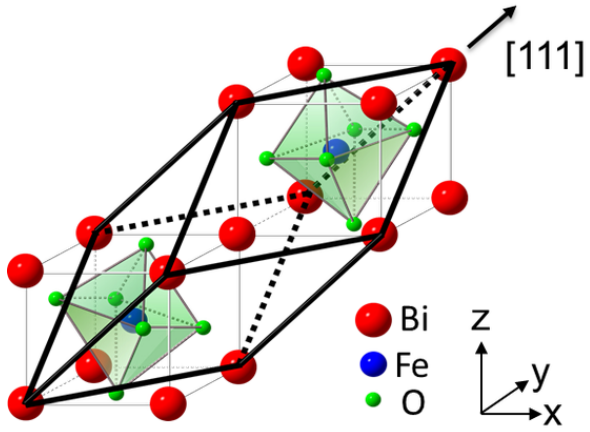


Slika 3.6: Isingovi lanci sa gore-gore-dolje-dolje spinskim uređenjima i izmjenično ionsko uređenje. Prikazane su dvije moguće magnetske konfiguracije koje vode do obrnuto usmjerenih polarizacija. Iscrtkani krugovi predstavljaju ravnotežne položaje iona. (b) i (c) prikazuju kristalnu strukturu Ca_3CoMnO_6. Zelene linije su bridovi kristalografske jedinične ćelije. [25]

Međutim, sličan efekt je opažen i kod identičnih magnetskih iona. Treba uzeti u obzir da se međudjelovanje prijelaznih metala uglavnom odvija preko iona kisika i zbog toga jako ovisi o udaljenosti između metalnih iona, ali i kutu između metal-kisik-metal veza.

4 Bizmut ferit i mjereni uzorci

Bizmut ferit ($BiFeO_3$) je jedan od najistraživanijih multiferoika. Razloga tome je i vrlo visoka temperatura magnetskog i feroelektričnog uređenja što ga čini pogodnim za korištenje u razvoju tenhnologije. Kristalizira u romboedarskoj perovskitnoj strukturi sa bridovima jedinične ćelije $a=b=c$=5.633 Å i kutevima $\alpha=\beta=\gamma$=59.4^0 u prostornoj grupi $R3c$ [26]. Međutim, romboedarska kristalna rešetka je deformirana: FeO_6 oktaedri su deformirani, a ioni Bi su pomaknuti duž [111] smjera kao što je prikazano na slici 4.1. Smjer [111] je značajan za bizmut ferit iz razloga što će električna polarizacija preferirati tu orijentaciju, kao što je i prikazano strelicom. Feroelektrična Curieva temperatura je na T_c ≈1103 K, a antiferomagnetska Neelova temperatura je T_N ≈643 K. Vrlo visoka feroelektrična Curieva temperatura trebala bi voditi na vrlo visoku polarizaciju, čak do 100 μC cm^{-2}, kao što je slučaj kod ostalih feroelektrika sa tako visokim temperaturama uređenja. Međutim, polarizacija monokristala $BiFeO_3$ u smjeru [001] na 77 K je samo 3.5 μC cm^{-2}, a u smjeru [111] je samo 6 μC cm^{-2} [27]. Mala vrijednost polarizacije se pojavljuje kao posljedica jako teškog postizanja pravilne stehiometrije uzorka, ali i struje proboja koja je rezultat različitih defekata u kristalnoj strukturi.

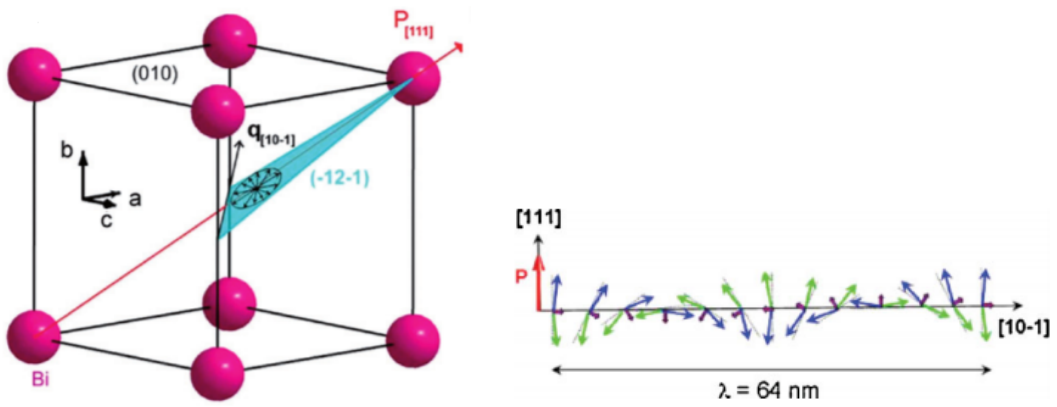


Slika 4.1: Kristalna struktura $BiFeO_3$: ioni Bi su pomaknuti duž [111] smjera i deformirani oktaedar FeO_6 koji okružuje [111] os. Polarizacija P je u smjeru [111] osi, što je prikazano crnom strelicom.

U ranim 2000-tim su razvijene kemijske metode koje reduciraju broj magnetskih defekata i na taj način povećavaju iznos spontane polarizacije do 60 μC cm^{-2} [28]. Također, razvijene su metode sintetiziranja tankih filmova $BiFeO_3$ koji zbog napinjanja u kristalnoj rešetci kristalizira u monoklinskoj kristalnoj rešetci, za razliku od masivnih uzoraka koji kristaliziraju u romboedarskoj strukturi. Pokazano je da smanjenje dimenzionalnosti sustava vodi na rotaciju spontane polarizacije na (110) ravninu, dok iznos polarizacije ostaje skoro konstantan.

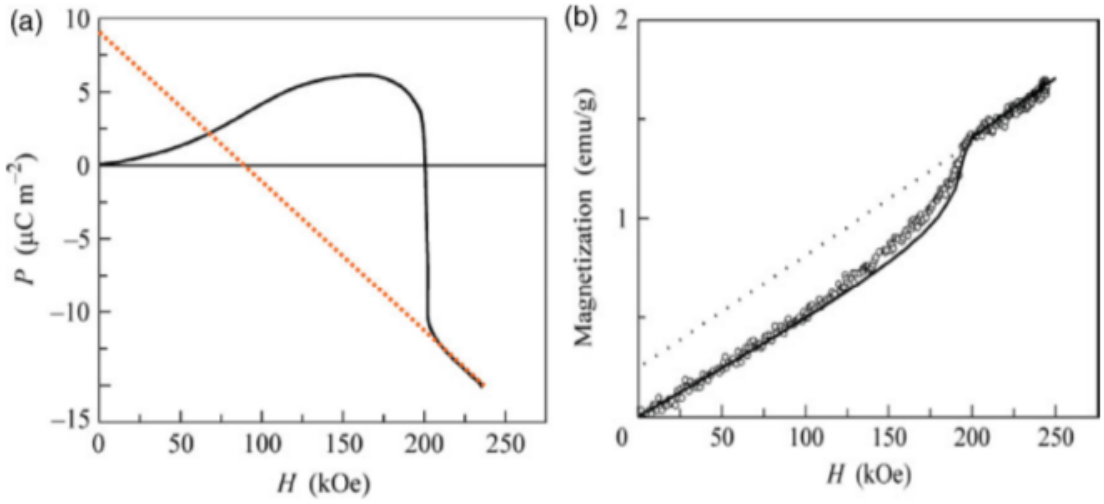
4.1 Feroelektrična i magnetska svojstva bizmut ferita

Iako $BiFeO_3$ ima antiferomagnetski fazni prijelaz na 643 K, njegova magnetska struktura je značajno kompliciranа. Antiferomagnetsko uređenje je G-tipa to jest, svaki Fe^{3+} spin je okružen sa 6 antiparalelnih najbližih Fe susjeda. Spinovi nisu savršeno antiparalelni već su blago nagnuti zbog lokalnog magnetoelektričnog vezanja na polarizaciju. Eksperimentalna istraživanja neutronskim raspršenjima su otkrila da antiferomagnetsko spinsko uređenje nije prostorno homogeno već je prostorno modulirano, što se očituje nekomenzurabilnom cikloidnom strukturom valne duljine λ=64 nm kao što je i prikazano na slici 4.2. Valni vektor spinske spirale je duž $[10\bar{1}]$ smjera, a polarizacije duž [111] smjera. Ta dva smjera definiraju cikloidnu ravninu $(\bar{1}2\bar{1})$ u kojoj su smješteni antiferomagnetski spinovi. Ukupna magnetizacija se usrednjuje u nula duž duljine λ što uzrokuje jako malu magnetizaciju za masivne uzorke $BiFeO_3$. Međutim, teorija predviđa da sa smanjenjem dimenzija, do reda veličine valne duljine cikloide, dolazi do rušenja cikloidne strukture i pojave slabog feromagnetizma, što je i razlog jačem odzivu magnetizacije kod tankih filmova.



Slika 4.2: Spinska konfiguracija $BiFeO_3$. Valni vektor spinske spirale je duž $[10\bar{1}]$ smjera, a polarizacija je duž [111] smjera. Ta dva smjera definiraju cikloidnu ravninu $(\bar{1}2\bar{1})$, što je prikazano kao osjenčani dio na lijevoj slici. [29]

Neutronskom difrakcijom je pokazana veza između željezovih iona i smjera polarizacije na način da je promjena polarizacije uzrokovala promjenu rotacije antiferomagnetskih spinova. Iako $\langle M \rangle$=0 vodi na zaključak da je globalni linearni magnetoelektrični efekt nula, vezanje između M i P na atomskoj razini i dalje postoji [30]. Bilo kakvo makroskopsko magnetoelektrično vezanje treba dolaziti od višeg reda vezanja (kvadratnoga). Eksperimentalni rezultati ukazuju da u polju od nekoliko Tesla, magnetski inducirana polarizacija je proporcionalna kvadratu magnetskog polja. Iznad određenog kritičnog polja dolazi do nagle promjene u magnetoelektričnoj polarizaciji što vodi na zaključak da dolazi do promjene spinske konfiguracije. Iznad vrijednosti kritičnog polja dolazi do promjene predznaka magnetoelektrične polarizacije i polarizacija postaje linearno ovisna o magnetskom polju (Slika 4.3). Linearna



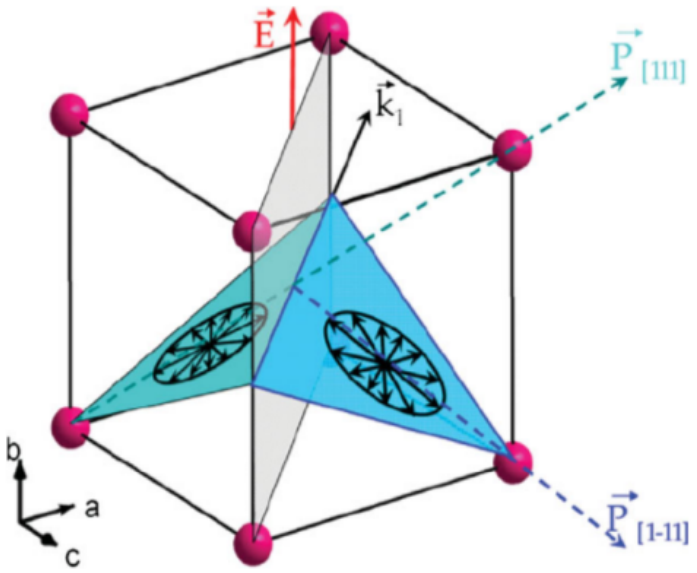
Slika 4.3: Magnetoelektrični efekt kod $BiFeO_3$. (lijevo) na niskim poljima P je proporcionalno sa H^2. Iznad B_C=20 T polarizacija je linearna sa magnetskim polje. (desno) ovisnost magnetizacije o magnetskom polju [29].

ovisnost o magnetskom polju je znak da je došlo do narušavanja spiralnog uređenje iz razloga što je linearni magnetoelektrični efekt zabranjen. Takvo ponašanje magnetoelektričnog efekta i funkcije magnetizacije u magnetskom polju se može i teorijski objasniti. Ukoliko lokalna magnetska simetrija kod $BiFeO_3$ vodi na centrosimetrično uređenje (paraelektrično), tada bi $BiFeO_3$ bio savršeni antiferomagnet G-tipa bez ukupnog magnetskog momenta. Međutim, feroelektrična polarizacija slama centar simetrije i inducira malo naginjanje spinova pomoću DM međudjelovanja. Naginjanje spinova rezultira u maloj remanentnoj magnetizaciji od 0.3 emu g^{-1} koja se dobije ekstrapolacijom linearnog dijela magnetizacije prikazane na slici 4.3 b.

Većina istraživanja multiferoičnih svojstava $BiFeO_3$ je provedena na polikristalnim i polidomenskim kristalima kod kojih su preferirani smjerovi uvijek usrednjeni. Nove metode sinteze su uspjele proizvesti feroelektrične monodomenske kristale $BiFeO_3$ na način da su ih razvijali na temperaturama nižim od feroelektričnog prijelaza. Pomoću neutronske difrakcije su uspjeli doći do veze između feroelektričnosti i antiferomagnetizma kod $BiFeO_3$ spoja. Uočeno je da se magnetski momenti rotiraju u ravnini definiranoj polarizacijom i propagacijskim vektorom cikloide. Rotirajući os polarizacije za 71^0 je pokazano da dolazi i do rotacije lakih magnetizirajućih osi kristala (Slika 4.4). Mijenjanje polarizacije za 180^0 ne mijenja magnetsku orijentaciju.

4.2 Bizmut ferit dopiran gadolinijem

Od 50-tih godina prošlog stoljeća se intenzivno istražuju magnetska svojstva elemenata iz rijetkih zemalja. Zbog lokaliziranog karaktera njihovih $4f$ elektrona elementi rijetkih metala te njihovi spojevi služe kao testni materijali za mnoge modele magnetizma. Jedan od glavnih svojstava, s obzirom na iskoristivost u tehnologiji, su veliki magnetski moment i anizotropija koji se mogu koristiti za proizvodnju vrlo



Slika 4.4: Veza između magnetske lake osi koja sadrži spinove, vektora električne polarizacije i vektora propagacije cikloide. Rotiranje polarizacije za 71^0 rezultira promjenom lake magnetske ravnine.

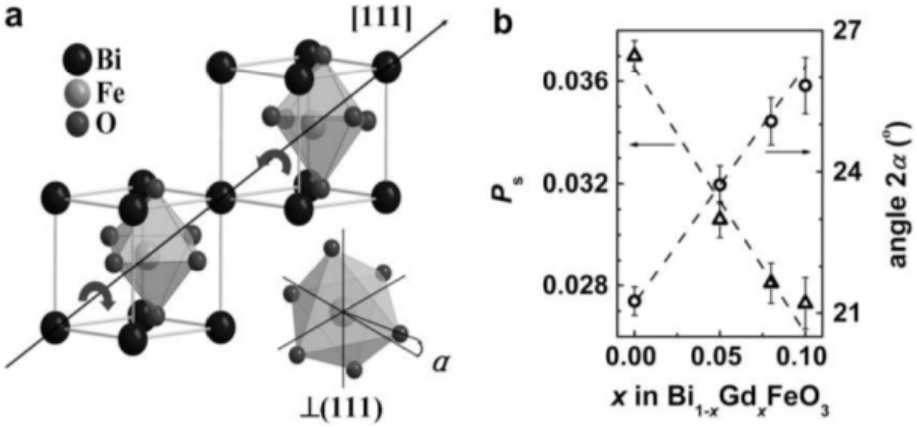
naprednih permanentnih magnetskih materijala. Magnetska anizotropija je rezultat električnih polja koji su generirani od kristalnih rešetki. Takva kristalna polja vode na deformaciju sferne $4f$ gustoće naboja. Stoga, magnetski moment generiran gibanjem elektrona će biti anizotropan te će pokazivati veliku temperaturnu ovisnost. Magnetskom momentu, uz orbitalno gibanju elektrona, pridonosi i spin elektrona ali i spin orbit vezanje koje je nezanemarivo kod atoma sa velikim brojem elektrona kao što je slučaj kod elemenata iz rijetkih zemalja. Među svim elementima rijetkih zemalja ion Gd^{3+} ima najveći spinski moment S=7/2 (orbitalna kutna količina gibanja je L=0 zbog prvog i drugog Hundovog pravila). Gadolinij od svih elemenata rijetkih zemalja ima i najvišu temperaturu magnetskog uređenja od T_C=294 K te je feromagnet sve do niskih temperatura. Magnetska svojstva gadolinija nisu u potpunosti istražena naime, mjerenja magnetske susceptibilnosti otkrivaju novi fazni prijelaz do kojeg dolazi na 232 K koji odgovara spinskoj reorijentaciji. Veliki problem potpunog istraživanja magnetske strukture kod gadolinija je veliki apsorpcijski udarni presjek za neutrone što otežava detaljnu analizu [31].

Opažanje rotacije lakih magnetizirajućih osi kod $BiFeO_3$ pod utjecajem vanjskog polja otvara mogućnost korištenja tog materijala u modernim elektroničkim uređajima. Antiferomagnetska spinska konfiguracija kod $BiFeO_3$ potiskuje makroskopsku magnetizaciju i zabranjuje linearni magnetoelektrični efekt. Kemijskim dopiranjem se može poboljšati električna vodljivost materijala, ali i potisnuti spiralnu spinsku strukturu što će voditi do znatne makroskopske magnetizacije.

Jedan od mogućih opcija za poboljšanje magnetskih svojstava je parcijalna ionska supstitucija magnetski aktivnih $3d$ iona prijelaznih metala (npr. Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}) koji bi supstituirali Fe^{3+} ione na B lokacijama u ABO_3 perovskitnoj struk-

turi. Međutim, istraživanja su pokazala da supstitucijom iona na B lokacijama dolazi do pojave visoke vodljivosti, što se protivi pojavi feroelektričnog uređenja, ali i značajnog sniženja temperature magnetskog uređenja što smanjuje mogućnost upotrebe materijala na sobnoj temperaturi. Kod strukturno deformiranih $BiFe_{1-x}M_xO_3$ spojeva, antiferomagnetski karakter Fe^{3+}–O–Fe^{3+} i Fe^{3+}–O–M^{3+} interakcije superizmjene ne vodi na povećavanje spontane magnetizacije, barem u slučaju koncentracija kod kojih je magnetsko vezanje Fe^{3+}–O–Fe^{3+} i Fe^{3+}–O–M^{3+} dominantno. Goodenough–Kanamori–Anderson pravila pretpostavljaju da će primjerice za interakciju superizmjene između Fe^{3+} i Cr^{3+} iona međudjelovanje biti feromagnetsko, ali to je samo kad je veza Fe–O–Cr pod kutom od 180° što nije slučaj kod deformiranih $BiFe_{1-x}M_xO_3$ spojeva [32].

Feroelektrični pomak kod $BiFeO_3$ je rezultat hibridizacije $6s$ usamljenih parova elektrona na Bi ionu i s/p orbitala O iona. Supstitucija Bi iona sa ionima rijetkih zemalja (RE) bi trebala smanjiti hibridizaciju i utjecati na vezanje sa Fe ionima. $GdFeO_3$ kristalizira u ortorombskoj deformiranoj perovskitnoj strukturi sa prostornom grupom $Pbnm$ i pokazuje antiferomagnetsko uređenje na T_N=660 K. Također nedavno je pokazano da $GdFeO_3$ pokazuje i magnetoelektrična svojstva ispod 2.5 K. Feroelektričnost se pojavulje kao posljedica međudjelovanja izmjene između Gd i Fe spinova [33]. Stoga, radi boljeg razumijevanja magnetoelektričnog efekta, proučavaju se novi multiferoici na način da se ioni Bi zamjene sa ionima Gd u određenom postotku. $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ kristalizira u $R3c$ strukturi za x <0.1 te se zagrijavanjem tran-



Slika 4.5: Ilustracija strukturne deformacije koja vodi na $R3c$ strukturu iz dvostrukne kubične perovskite jedinične ćelije: (a) feroelektrična deformacija duž polarizacije [111] osi i relativna rotacija kisikovog oktaedra u suprotnom smjeru oko [111] osi za kut 2α; (b) kompozicijska ovisnost kristalne polariztacije P_s i kut rotacije 2α.

sforimra u $Pbnm$ fazu koja je karakteristična za $GdFeO_3$. $R3c$ struktura ima dvije vrste deformacija koje su prikazane na slici 4.5 a. Jedna od njih je feroelektrična deformacija duž [111] osi kubične perovskitne strukture dok druga predstavlja rotaciju dvaju kisikovih oktaedara u suprotnim smjerovima oko [111] osi. Slika 4.5 b prikazuje ovisnost kristalne polarizacija i kuta rotacije 2 α oko [111] osi za uzorke

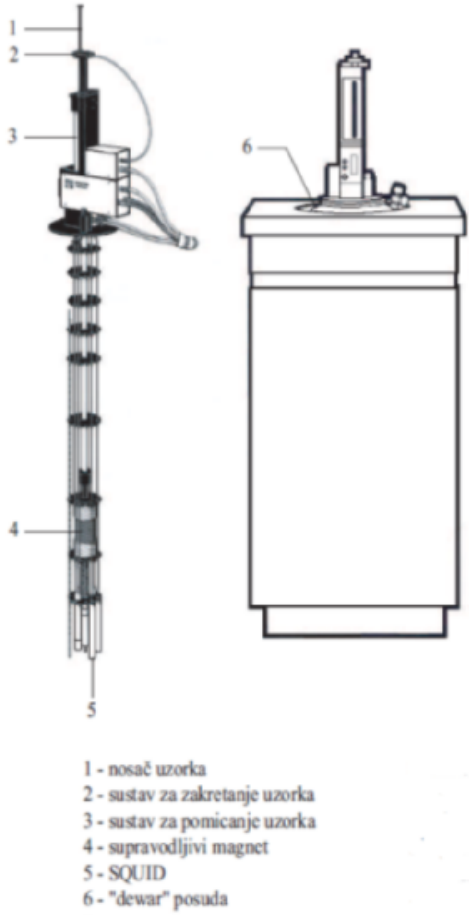
sa $x \leqslant 0.1$. Također, rendgenska mjerenja pokazuju smanjenje kristalne rešetke sa porastom koncentracije iona gadolinija što se može shvatiti uzimajući u obzir da su ioni Gd^{3+} nešto manji od iona Bi^{3+} [34].

4.3 Ispitivani uzorci

Ispitivani uzorci su sintetizirani na Odsjeku za znanost o materijalima Instituta za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu [35]. Dobivanje jednofaznih uzoraka bizmut ferita je izrazito teško. Najčešće je problem formiranje $Bi_2Fe_4O_9$ faze koja ima fazni prijelaz na 260 K, ali rendgenskim i magnetskim mjerenjima je utvrđeno odsustvo te faze. Uzorci su sintetizirani u obliku praha pomoću hidro-evaporacijske metode. Zatim, iz praha su napravljene kružne tablete na način da je prah zagrijan na 820 °C gdje je izložen visokom pritisku od 9 t/cm^2 tijekom 2 h.

5 Eksperimentalni postav

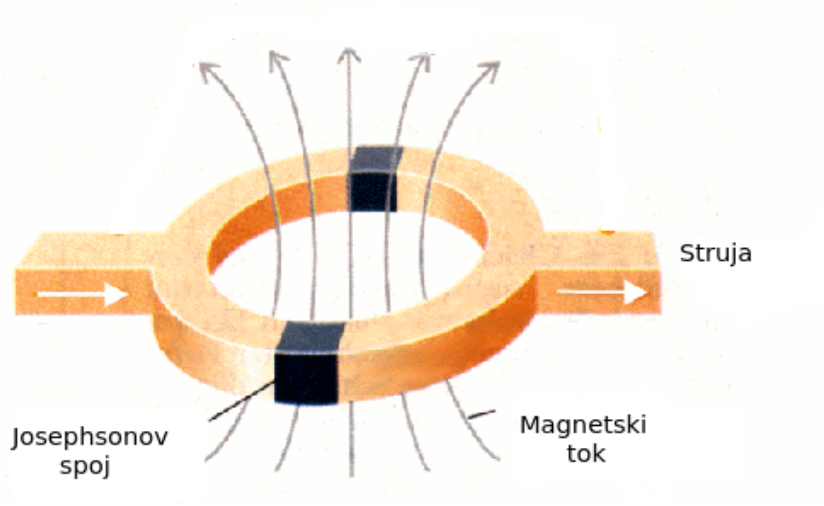
Mjerenja su vršena magnetometrom komercijalnog imena MPMS (Magnetic Property Measurement System) na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava. MPMS koristi SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) kao precizni strujno-naponski pretvarač koji omogućava mjerenje magnetskog momenta materijala. MPMS omogućuje istraživanje magnetskih pojava u rasponu temperatura od 1.7 K do 400 K te sa posebnim dodatkom i do 800 K u primjenjenim magnetskim poljima do 5.5 T u dva smjera. Glavni dijelovi MPMS magnetometra su prikazani na slici 5.1 [36].



Slika 5.1: MPMS SQUID magnetometar.

5.1 Supravodljivi kvantni interferometar

SQUID radi na principu Josephsonovog spoja. Josephson je pokazao da supravodljivi elektroni, Cooperovi parovi, mogu tunelirati kroz tanku izolatorsku barijeru. Zatvorena petlja sa dva Josephsonova spoja će biti jako osjetljiva na promjene magnetskog toka kroz nju te će to omogućiti precizno bilježenje promjena magnetskog polja (Slika 5.2). Princip rada SQUID-a se može shvatiti promatrajući valne funkcije Cooperovih parova. Promatra se dinamika valnih funkcija sa obje strane barijere, te se mogu



Slika 5.2: SQUID petlja je paralelan spoj dva Josephsonova spoja. Ukupna struja ovisi o magnetskom toku kroz petlju.

zapisati dvije vezane Schrödingerove jednadžbe:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_1}{\partial t} = \mu_1\Psi_1 + K\Psi_2 \tag{5.1a}$$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_2}{\partial t} = \mu_2\Psi_2 + K\Psi_1 \tag{5.1b}$$

gdje K predstavlja matrični element tuneliranja elektronskog para kroz bedem, a μ_1 i μ_2 najniža energetska stanja na obje strane. Ansatz valnih funkcija se može pisati kao:

$$\Psi_1 = \sqrt{n_1}e^{i\Theta_1} \tag{5.2a}$$

$$\Psi_2 = \sqrt{n_2}e^{i\Theta_2} \tag{5.2b}$$

gdje su n_1 i n_2 gustoće Cooperovih parova, a Θ_1 i Θ_2 faze. Uvrštavajući (5.2a) i (5.2b) u (5.1a) i (5.1b) dobiva se:

$$\hbar\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\hbar\frac{\partial n_2}{\partial t} = 2K\sqrt{n_1 n_2}\sin(\Theta_2 - \Theta_1) \tag{5.3a}$$

$$-\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\Theta_2 - \Theta_1) = \mu_2 - \mu_1. \tag{5.3b}$$

To su dvije najbitnije jednadžbe za Josephsonov efekt, ali daju se još pojednostavniti. Vremenska derivacije gustoće Cooperovih parova se može zapisati kao struja $I = \frac{\partial n_1}{\partial t}$. Ako se na rubove supravodiča primjeni napon V tada će se energijski nivoi pomaknuti prema relaciji $\mu_2 - \mu_1$=2 eV. Koristeći supstituciju $\delta = \Theta_1 - \Theta_2$ dobiva se struja:

$$I = \frac{2K\sqrt{n_1 n_2}}{\hbar}\sin\delta. \tag{5.4}$$

Izraz (5.4) predstavlja glavni rezultat teorije Josephsonovog spoja. Struja I se naziva Josephsonovm strujom ili superstrujom. Jednako je važan i izraz za fazu:

$$\frac{\partial\delta}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar}. \tag{5.5}$$

Za faznu razliku pri nametanju potencijalne razlike $V(t)$ dobiva se:

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{2e}{\hbar} \int V(t)dt \tag{5.6}$$

gdje je δ_0 integracijska konstanta, a $2e$ naboj para elektrona. Stavljanjem napona kroz spoj će teći struja visoke frekvencije i usrednjiti se u nulu. Bez napona će teći struja između $-I_0$ i $I_0 = 2Kn_0/\hbar$, zavisno o faznoj razlici, što je i eksperimentalno uočeno [37].

Spajanjem dva Jospehsonova spoja u paralelu kao na slici 5.2 dobiva se kvantna interferencija. Na izlazu se dobiva struja koja ovisi o linijskom integralu vektorskog potencijala duž petlje obuhvaćene vodičima i Josephsonovim spojevima u paraleli. Razlika faza se može zapisati kao:

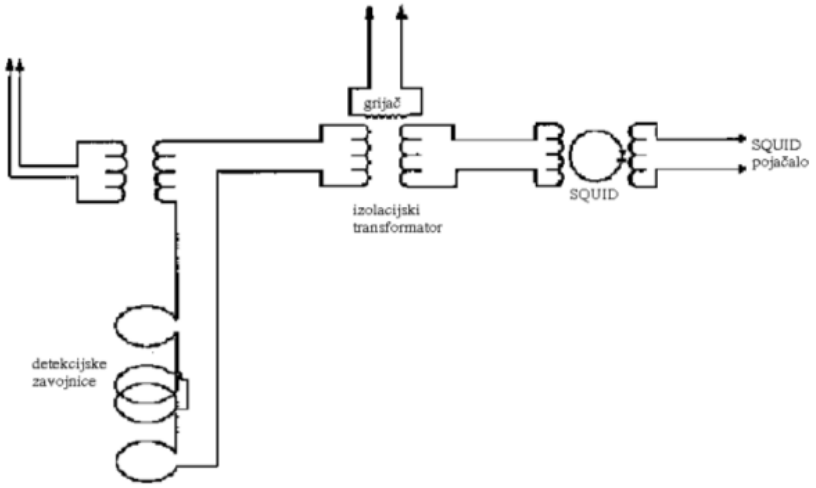
$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar} \oint_\Gamma \vec{A} \cdot d\vec{s} = \frac{2e}{\hbar}\Phi \tag{5.7}$$

gdje je e naboj elektrona, a Φ magnetski tok kroz petlju. Koristeći trigonometrijske identitete pokaže se da se ukupna struja svede na:

$$I_{ukupno} = I_0 \sin\delta_0 \cos\frac{e\Phi}{\hbar}. \tag{5.8}$$

Maksimalna vrijednost se pojavljuje za $\Phi = n\frac{\pi\hbar}{e}$ gdje je n cijeli broj, a $\pi\hbar/e$ elementarni magnetski tok koji iznosi $2 \cdot 10^{-13} Tm^2$. Tako mala vrijednost magnetskog toka Φ omogućava jako precizno mjerenje promjena magnetskog polja ΔB [38].

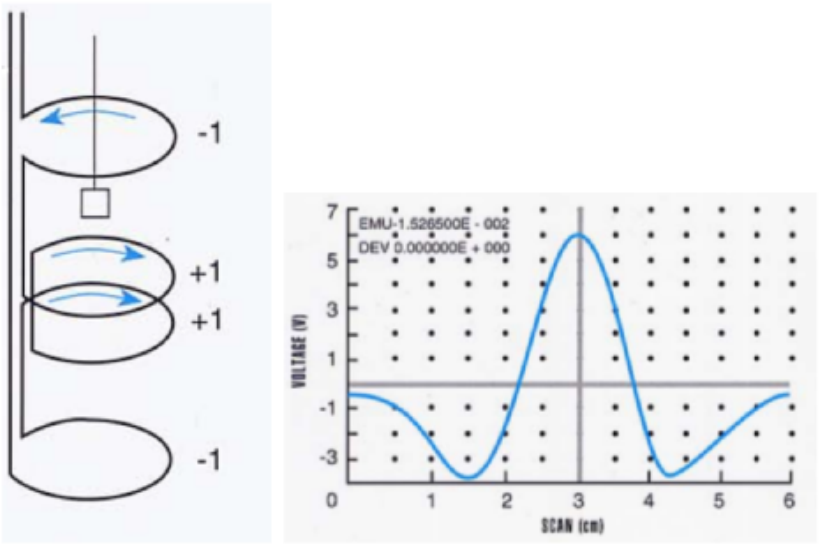
5.2 Mjerenje



Slika 5.3: Sustav za mjerenje magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja.

Mjerenje se vrši na način da se uzorak pomiče kroz detekcijsku zavojnicu koja je induktivno povezana sa SQUID-om koji je dio jako preciznog strujno-naponskog

pretvarača. Uzorak se postavlja u dugu plastičnu slamku čiji se doprinos, zbog homogenosti, ne detektira. Detekcijska zavojnica je supravodljiva žica sa četiri navoja konfigurirana kao gradiometar drugog reda. Središnja dva navoja su motana u jednom smjeru dok su dva navoja na rubovima motana u drugom smjeru. Promjer je $2.02cm$, a ukupna duljina $3.04cm$. Postavlja se u središte supravodljivog magneta da bi bila u što homogenijem magnetskom polju. Također, zbog točnijeg mjerenja vrlo je bitno eliminirati relaksaciju magneta koja inducira dodatnu struju u detekcijskoj zavojnici. U idealnom slučaju, kada su površine navoja jednake, inducirane struje se zbog konfiguracije poništavaju. Međutim, to je tehnički teško izvedivo. Inducirana struja se eliminira na način da se jedan dio zavojnice zagrije nakon svake promjene polja. Također, prije početka svakog mjerenja potrebno je uzorak centrirati to jest, smjestiti ga točno u središte detekcijske zavojnice. Prolaskom uzorka kroz detekcijske zavojnice (Slika 5.4 (lijevo)) inducira se napon oblika prikazanog na slici 5.4 (desno). MPMS SQUID magnetometar za svaki singal radi nelinearnu prilagodbu funkcije koja bi se dobila prolaskom magnetskog dipola kroz konfiguraciju detekcijske zavojnice i iz te prilagodbe izračunava magnetski moment. Na taj način se mogu detektirati momenti od 10^{-7} emu, te načelno mjeriti promjene od 1/milijun.



Slika 5.4: (lijevo) detekcijske zavojnice. (desno) izlazni signal SQUID-a pri prolasku magnetskog dipola kroz gradiometar drugog reda. [36]

5.2.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi

Prilikom mjerenja ovisnosti magnetizacije o temperaturi potrebno je napraviti takozvane ZFC i FC krivulje. ZFC krivulje nastaju na način da se sistem iz paramagnetskog stanja ohladi bez prisustva polja do niske temperature, tada se uključuje polje te se uzorak ponovno zagrijava i mjeri se magnetizacija. FC krivulje nastaju na način da se sistem iz paramagnetske faze ohladi u polju te se u istom tom polju grije i mjeri

magnetizacija. Razdvajanje ZFC i FC krivulja će ukazivati na zamrzavanje spinske strukture to jest, na fazni prijelaz ili ako je riječ o nanočesticama, ukazivati će na temperaturu blokiranja.

5.2.2 Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju

Mjerenjem ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju nastaju krivulje histereze. Uzorak se na konstantnoj temperaturi stavlja u magnetsko polje koje iz svoje maksimalne vrijednosti u jednom smjeru ide u maksimalnu vrijednost u suprotnom smjeru i tako ponovno. Za različita magnetska uređenja izgled krivulja histereze će biti bitno drugačiji. Za feromagnetske materijale krivulje histereze su široke i pokazuju jako veliko koercitivno polje H_c i remanentnu magnetizaciju M_r. Antiferomagnetske histereze pokazuju linearnu ovisnost o magnetskom polju koje ipak pokazuje malo odstupanje na malim poljima što generira i malo koercitivno polje koje opada sa porastom temperature. Paramagnetske histereze u potpunosti slijede linearnu ovisnost bez značajnog koercitivnog polja.

5.3 VSM magnetometar

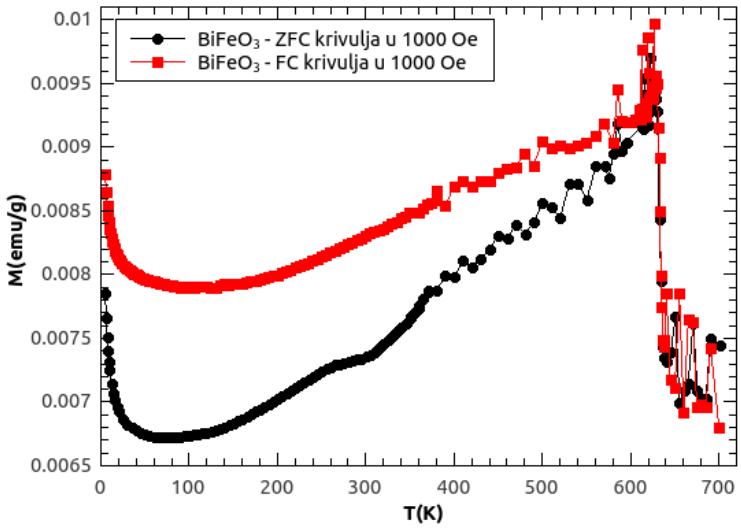
Jedan dio mjerenja je odrađen pomoću VSM (Vibrating Sample Magnetometer) magnetometra. Mjerenje se vrši na način da se uzorak stavi na nosač koji vibrira u magnetskom polju te na taj način inducira napon u detekcijskim zavojnicama. Inducirani napon u detekcijskim zavojnicama proporcionalan je magnetskom momentu uzorka. Kod korištenog VSM magnetometra magnetsko polje se generira pomoću pomoću običnog elektromagneta koji proizvodi polje do 1 T u dva smjera.

6 Rezultati i rasprava

6.1 ZFC i FC magnetizacija

Istraživani su polikristali $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ u obliku tableta, ali i u prahu za četiri različita postotka dopiranog gadolinija x=0.01, 0.03, 0.05, 0.10. Također, da bi se usporedila magnetska ponašanja, izvršena su i mjerenja magnetizacije čistog praškastog uzorka $BiFeO_3$. Mjerena je ovisnost magnetizacije o magnetskom polju, ali i visokotemperaturna ovisnost magnetizacije na ZFC i FC način što do sada nije bilo objavljeno prema našim saznanjima.

Prije početka mjerenja trebalo je pripremiti uzorke na način da su se tablete trebale izrezati u oblik kvadara tako da ne budu preširoke za kvarcnu cijev koja je potrebna za visokotemperaturna mjerenja. Za visokotemperaturna mjerenja u MPMS magnetometar se umeće dodatak koji dozvoljava odlazak na visoke temperature, ali i zahtjeva da se uzorak iz plastične slamke prebaci u kvarcnu cijev da ne bi došlo do otapanja plastike. Prilikom prebacivanje uzoraka trebalo je paziti na smjer u kojem bio orijentiran uzorak da ne bi dolazilo do krive interpretacije rezultata. Temperaturna ovisnost magnetizacije praškastog uzorka $BiFeO_3$ je prikazana na slici

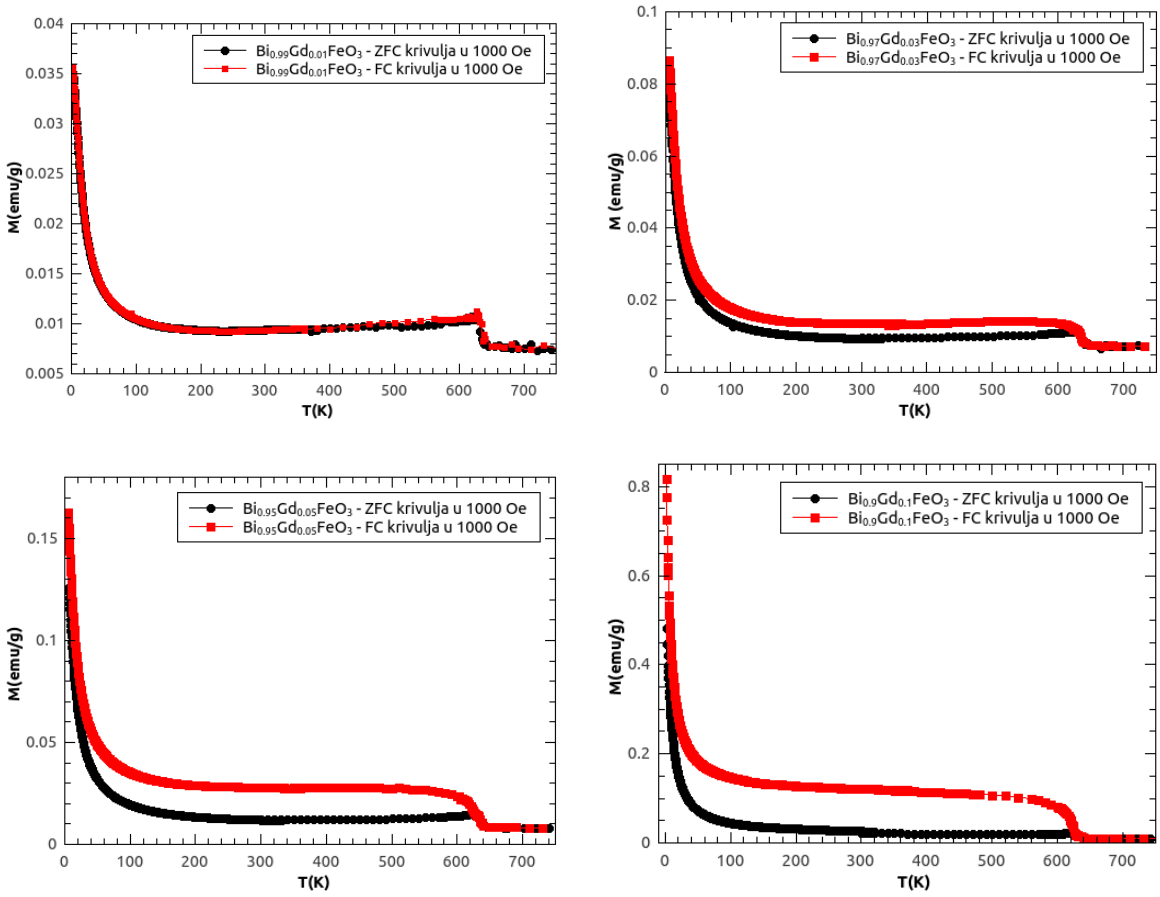


Slika 6.1: Ovisnost magnetizacije (M_{ZFC} i M_{FC}) za $BiFeO_3$ o temperaturi u polju od H=1000 Oe.

6.1. ZFC krivulja je mjerena prilikom grijanja nakon što je ohlađena do 5 K bez prisustva polja, a FC krivulja je mjerena tijekom hlađenja. Veliko razdvajanje dviju krivulja ispod temperature prijelaza T_C=640 K nije karakteristično antiferomagnetsko ponašanje, već ukazuje na postojanje slabog feromagnetskog uređenja koje je posljedica blagog naginjanja spinova u spiralnoj strukturi. Rast magnetizacije, prilikom približavanja temperaturi prijelaza, rezultat je termičke energije koja polako razbija antiferomagnetsku spiralnu strukturu te većinu spinova orijentira u smjeru polja. Iznad temperature prijelaza dolazi do naglog pada magnetizacije što je karakteristično

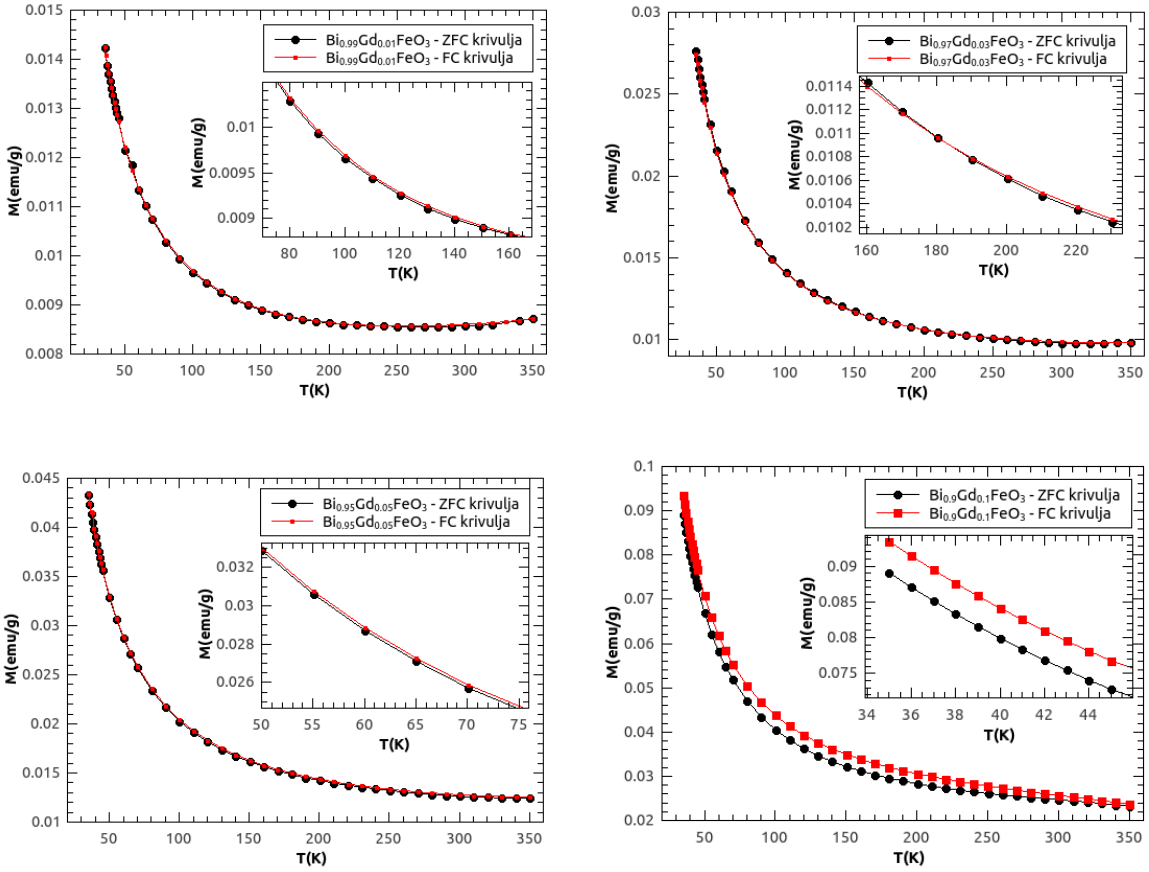
za prelazak u paramagnetsku fazu.

Temperaturne ovisnosti magnetizacije za $Bi_{0.99}Gd_{0.01}FeO_3$ i $Bi_{0.97}Gd_{0.03}FeO_3$, te za $Bi_{0.95}Gd_{0.5}FeO_3$ i $Bi_{0.9}Gd_{0.1}FeO_3$ su prikazani na slici 6.2. Porastom koncentracije dopiranog gadolinija dolazi do porasta magnetizacije, ali i do povećanja razdvajanja između ZFC i FC krivulja. Prilikom hlađenja iz paramagnetske faze u polju krivulja magnetizacije ispod temperature prijelaza je za x=0.10 3.5 puta veća od ZFC krivulje, za x=0.05 2.1 puta veća, za x=0.03 1.3 puta veća, a za x=0.01 je neznatno iznad ZFC krivulje. Posljedica tako visoke magnetizacije je vanjsko magnetsko



Slika 6.2: Ovisnost magnetizacije (M_{ZFC} i M_{FC}) za uzorke sa različitim postotcima dopiranog gadolinija u 1000 Oe.

polje koje je sustav, prilikom hlađenja iz paramagnetske faze, ostavilo u uređenom stanju. Međutim, usporedbom krivulja za $BiFeO_3$ i $Bi_{0.99}Gd_{0.01}FeO_3$ očito je da je razdvajanje puno manje kod dopiranog uzorka što vodi na zaključak da 1 % dopiranog gadolinija, iako je magnetizacija bitno veća zbog visokog spina gadolinija, ruši slabu feromagnetsku strukturu. Kod uzoraka sa većim postotkom gadolinija dolazi do velikog razdvajanja ZFC i FC krivulja što ukazuje na različita magnetska uređenja pri različitim koncentracijama dopanda. Porast magnetizacije na niskim temperaturama dopiranih uzoraka u odnosu na čisti bizmut ferit očito je rezultat visokog spina



Slika 6.3: Ovisnost magnetizacije (M_{ZFC} i M_{FC}) za uzorke sa različitim postotcima dopiranog gadolinija u 1000 Oe u rasponu od 35 do 350 K.

iona Gd^{3+}. Također, kao efekt dopiranja javlja se i pomak temperature prijelaza T_C prema nižim temperaturama, uzorak sa 10 % dopiranog gadolinija pokazuje magnetsko uređenje na 635 K, a snižavanjem dopiranosti temperatura prijelaza raste do 640 K što odgovara čistoj fazi $BiFeO_3$.

Mjerena je i ovisnost magnetizacije o temperaturi unutar intervala 35-350 K koja je prikazana na slici 6.3. Najniža temperatura od 35 K je odabrana radi usporedbe sa mjerenjima na električnom nosaču. Za x=0.01 ne dolazi do razdvajanja ZFC i FC krivulja što ukazuje na čvrstu antiferomagnetsku strukturu. Uzorci sa x=0.05 i 0.10 pokazuju razdvajanje ZFC i FC kriuvlja što je posljedica pojavljivanja slabog feromagnetizma. Međutim, kod uzorka sa 3% dopiranog gadolinija primjećuje se da je FC krivulja ispod ZFC krivulje sve do 180 K gdje FC krivulja ponovno prelazi iznad ZFC krivulje. Međutim, takvo ponašanje i nije toliko neobično. Ranija istraživanja su pokazala da, vrlo često, f-d međudjelovanje izmjene kod slabih feromagnetskih perovksitnih sustava negativno, to jest, magnetski momenti elemenata rijetkih zemalja se usmjeravaju antiparalelno s obzirom na feromagnetsku komponentu koja potječe od elemenata prijelaznih metala. Takva interakcija vodi na negativnu magnetizaciju, to jest, objašnjava zašto je ZFC krivulja magnetizacije na niskim temperaturama is-

pod FC krivulje magnetizacije [39] [40]. Takva interakcija je očito ovisna o količini dopiranog gadolinija jer se taj efekt ne opaža kod uzorka sa x=0.01. Pri višim koncentracijama gadolinija efekt je zasjenjen slabim feromagnetskim međudjelovanjima.

6.2 Susceptibilnost paramagnetskog stanja

Analiza magnetske susceptibilnosti $\chi(T)$ u paramagnetskoj fazi iznad temperature prijelaza je ispitana pretpostavljajući ispravnost Curie-Weissovog zakona (2.26). Iz njega se može dobiti iznos Curieve konstante C koja je povezana sa iznosom spina te predznak Curie-Weissove temperature koja će dati informaciju o tipu vezanja spinova. Međutim, prilikom obrade podataka je potrebno Curie-Weissov zakon formulirati u obliku:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} + D \tag{6.1}$$

gdje konstanta D odgovara dijamagnetskom doprinosu atoma u spoju $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$. Pascal je 1940. godine dao grubi empirijski izraz za dijamagnetski doprinos molekule:

$$\chi^D = kM_r \cdot 10^{-6} \frac{cm^3}{mol} \tag{6.2}$$

gdje je M_r molarna masa komponente, a k konstanta koja ovisi o tipu molekule. Ovaj izraz se temelji na pretpostavci da je dijamagnetska susceptibilnost aditivna i da se χ^D može izraziti kao suma dijamagnetskih doprinosa pojedinih atoma/elektrona u molekuli [41] [42]. No, ima i drugih doprinosa tako da gore diskutirana analiza neće biti korištena. Veliki doprinos magnetskom momentu daje i nosač VSM magnetometra, ali i grijač čiji je doprinos na visokim temperaturama nezanemariv.

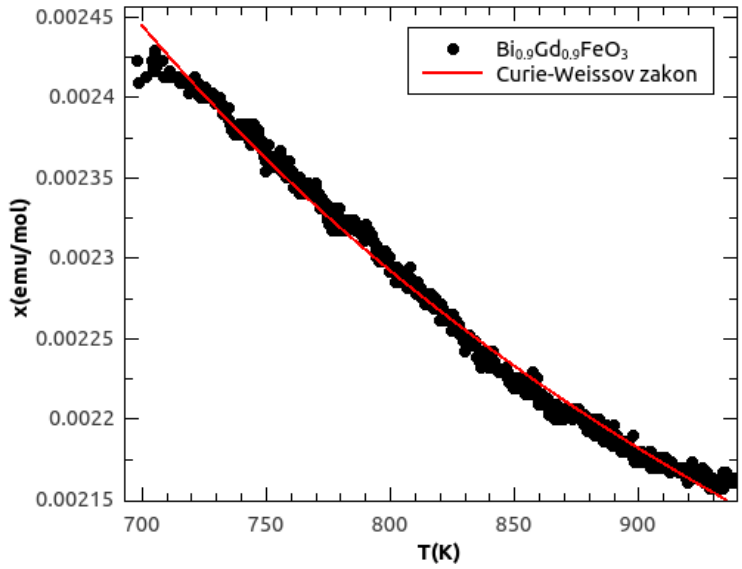
Nelinearnom prilagodbom Curie-Weissovog prikazanog na slici 6.4 se dobivaju konstante koje pomažu pri analizi materijala: C=0.5 emu K/mol, Θ=174.15 K i D=0.00149 emu/mol. Nelinearna prilagodba je napravljena u intervalu koji je pomaknut od temperature prijelaza za 60 K iz razloga što na temperaturama bliskim prijelazu postoji još značajni doprinos interakcija i korelacija koje nisu paramagnetske. Pozitivna vrijednost Θ odgovara feromagnetskom uređenju ispod temperaturi prijelaza prema Weissovoj teoriji molekulskog polja [1]. Curieva konstanta definira efektivni magnetski moment materijala. Izraz (2.19) se može zapisati i kao:

$$\chi = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_BT} = \frac{C}{T} \tag{6.3}$$

gdje je $\mu_{eff}^2 = g^2S(S+1)\mu_B^2$ efektivni magnetski moment. On se može izračunati iz izraza [3]:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N}C} \tag{6.4}$$

gdje je C Curieva konstanta dobivena nelinearnom prilagodbom. Iz provedenog mjerenja za efektivni magnetski moment se dobiva μ_{eff}=2 μ_B što bi odgovaralo spinu 1/2 na ionu Fe^{3+} za $BiFeO_3$ i spinu 3/2 za $GdFeO_3$. Elektronska konfiguracija željeza

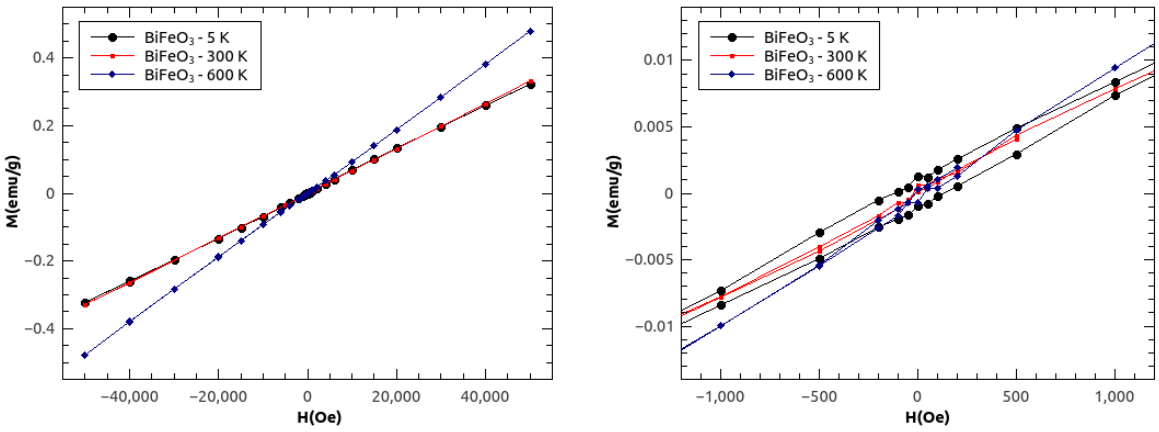


Slika 6.4: Magnetska susceptibilnost $\chi(T)$ iznad temperature prijelaza sve do 950 K u polju od H=1000 Oe. Puna crvena linija je nelinearna prilagodba izraza (6.1) na izmjerene vrijednosti prikazane crnim krugovima u temperaturnom rasponu od 700 do 945 K.

je [Ar]$3d^6 4s^2$. Spin 1/2 može nastati sparivanjem dvaju od tri elektrona u d orbitali što nije vjerojatno, a spin 3/2 kod gadolinija bi također zahtjevao sparivanje elektrona u f orbitali što se protivi Hundovim pravilima. Osim toga, moguće je da su neke korelacije među spinovima i dalje prisutne, pogotovo zbog feroelektričnog stanja kao medijatora putem magnetoelektričnog vezanja. Međutim, postoje i problemi pri mjerenju magnetskih svojstava na visokim temperaturama poput: manje osjetljivosti VSM magnetometra, nestabilnosti grijača, doprinosa pozadine i drugih. Visokotemperaturna magnetska svojstva nisu dovoljno detaljno istražena stoga je potrebno daljnje ponavljanje mjerenja koja će donijeti nešto pouzdanije rezultate pomoću Curie-Weissovog zakona.

6.3 Magnetske histereze

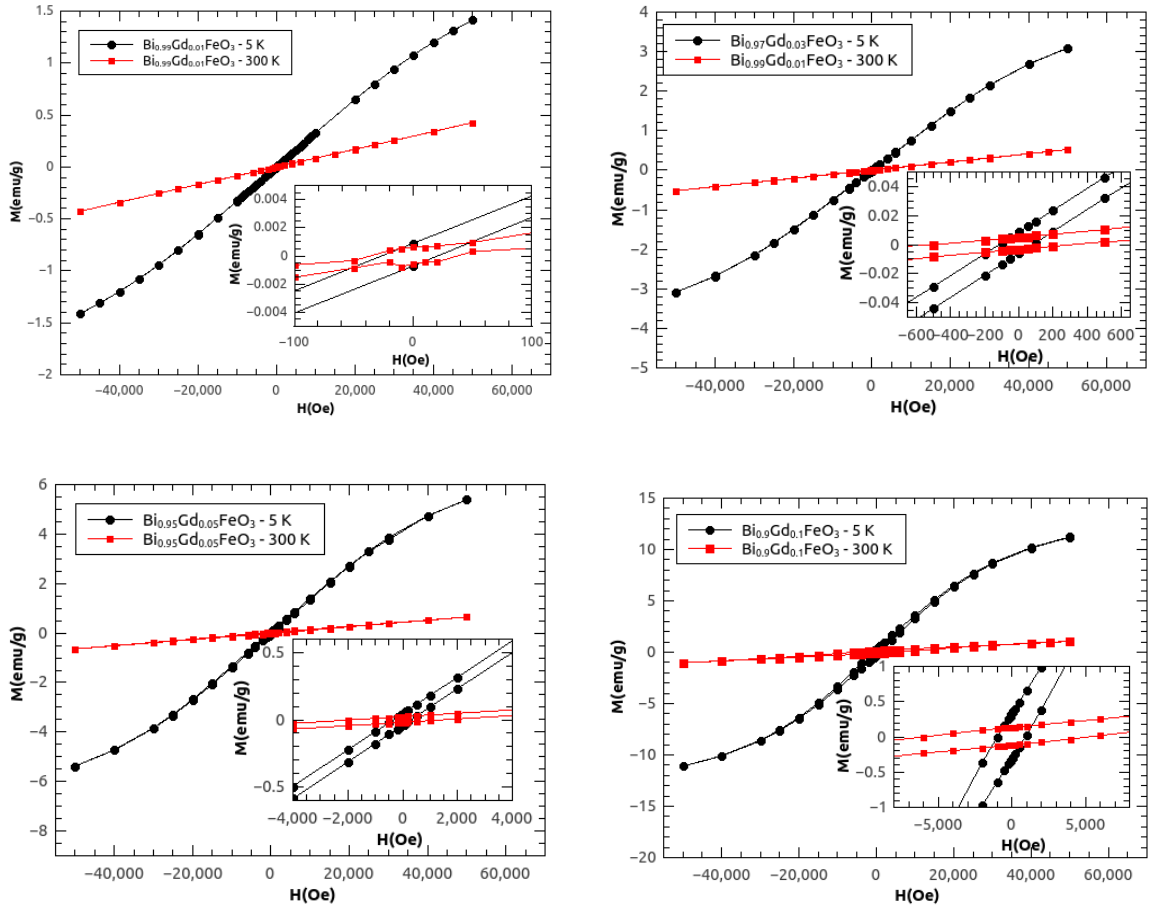
Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju $M(H)$ do 5 T u oba smjera napravljena je za $BiFeO_3$ na tri različite temperature ispod magnetskog prijelaza (Slika 6.5). Magnetske histereze su skoro linearne krivulje sa mali koercitivnim poljima što je karakteristično za antiferomagnetska uređenja. Koercitivno polje H_C opada sa temperaturom što je svojstveno antiferomagnetskim sustavima. Rastom temperature raste i termička energija koja omogućuje spinovima da se smjeste u ravnotežne antiparalelne položaje što ne generira remanentnu magnetizaciju. Koercitivno polje na 5 K je 150 Oe te je simetrično sa obje strane, a na višim temperaturama je unutar šuma, što s obzirom na preciznost MPMS SQUID magnetometra vodi na zaključak da je H_C svega nekoliko Oersteda. Remanentna magnetizacija na 5 K je M_r=0.001 emu/g što



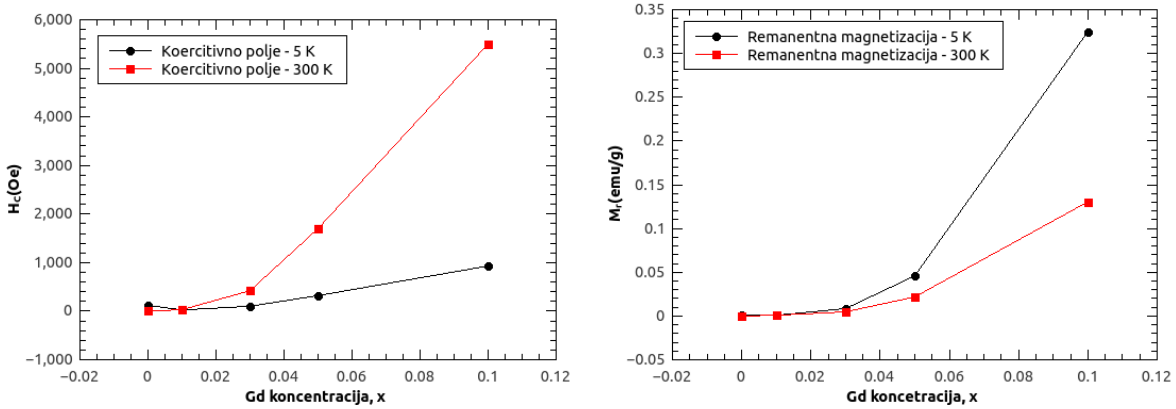
Slika 6.5: Magnetske histereze na 5, 300 i 600 K za $BiFeO_3$. (lijevo) magnetske histereze u poljima do 5 T. (desno) uvećani dijelovi histereze sa lijeve slike oko 0 Oe.

je bitno manje od 0.3 emu/g što se primjerice očekuje za tanke filmove, ali ipak ukazuje na slabi feromagnetizam [29]. Magnetske histereze ne saturiraju do polja od 5 T što je karakteristično za antiferomagnete. Da je riječ o antiferomagnetu ukazuje i iznos magnetskog momenta u 5 T koji je 0.03 μ_B po ionu Fe^{3+} na 5 K.

Magnetske histereze za različite postotke dopiranog gadolinija u $BiFeO_3$ su prikazani na slici 6.6. U donjim desnim kutovima svake slike su prikazani uvećani dijelovi histereza oko 0 Oe. Uspoređujući magnetske momente $BiFeO_3$ sa uzorcima koji su dopirani gadolinijem, jasno je da je magnetizacija veća, kao što je bio i slučaj kod temperaturnih mjerenja. Na 5 K histereze pokazuju blago savijanje na višim poljima dok to nije slučaj za one na 300 K. Vrijednosti koercitivnih polja i remanentnih magnetizacije za različite postotke dopiranog gadolinija su prikazani na slici 6.7. Očito je da porastom temperature, ali i postotka dopiranog gadolinija dolazi do rasta koercitivnog polja i remanentne magnetizacije. Klasični antiferomagneti pokazuju linearnu ovisnost o magnetskom polju, te malo koercitivno polje koje opada sa porastom temperature. Takvo ponašanje je opaženo kod $BiFeO_3$. Feromagnetske krivulje histereze karakterizira veliki iznos magnetizacije, brza saturacija, ali i opadanje koercitivnog polja sa temperaturom što ovdje nije slučaj. Razlog neslaganja mjerenja sa klasičnim ponašanjima magnetskih uređenja potječe od iona Gd^{3+} za koje je pokazano da daju paramagnetski doprinos materijalima [43]. Dokaz takve tvrdnje je i savršeno poklapanje Curie-Weissovog zakona na, na niskim temperaturama, za sve postotke dopiranog gadolinija (Slika 6.8). Paramagnetski doprinos je jako velik na niskim temperaturama što objašnjava tako velike iznose magnetizacije na 5 K, ali također i blago savijanje krivulja histereza. Povećanjem temperature, paramagnetski doprinos opada, feromagnetske interakcije postaju značajne što vodi na rast koercitivnog polja. Koercitivno polje za uzorke $x \geq 0.03$ prestaje biti simetrično što je posljedica nemogućnosti saturacije i postizanja reverzibilnog stanja sistema do



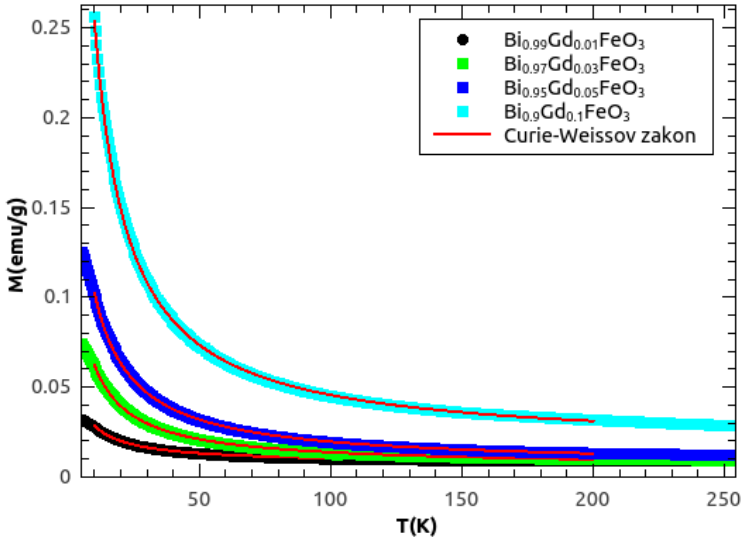
Slika 6.6: Magnetske histereze sa različitim postotcima dopiranog gadolinija. U donjim desnim kutevima su prikazni uvećani dijelovi histereza oko 0 Oe.



Slika 6.7: Ovisnost (lijevo) koercitivnog polja i (desno) remanentne magnetizacije o postotku dopiranog gadolinija na 5 i 300 K.

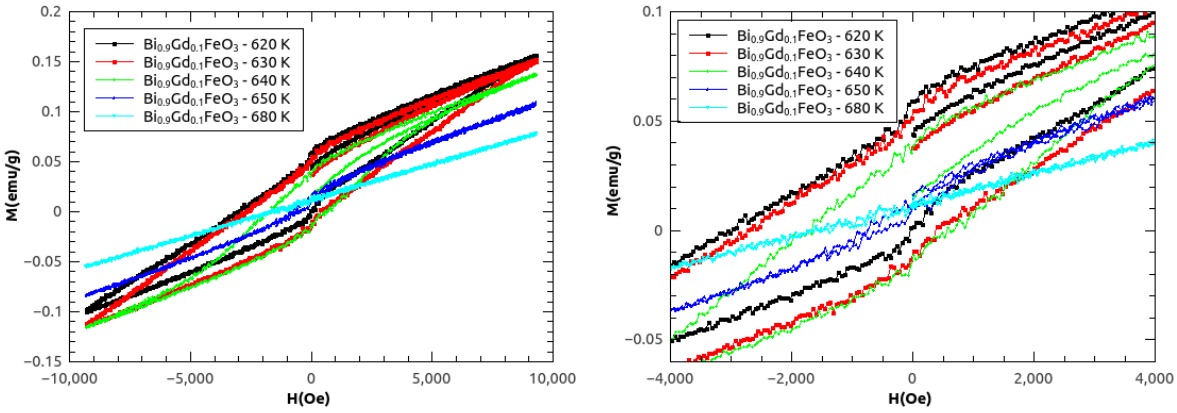
maksimalnog polja od 5 T.

Detaljno je istražena ovisnost magnetizacije o magnetskom polju oko temperature



Slika 6.8: ZFC krivulje magnetizacije i nelinearna prilagodba Curie Weissovog (crvena linija) u temperaturnom intervalu od 10-200 K.

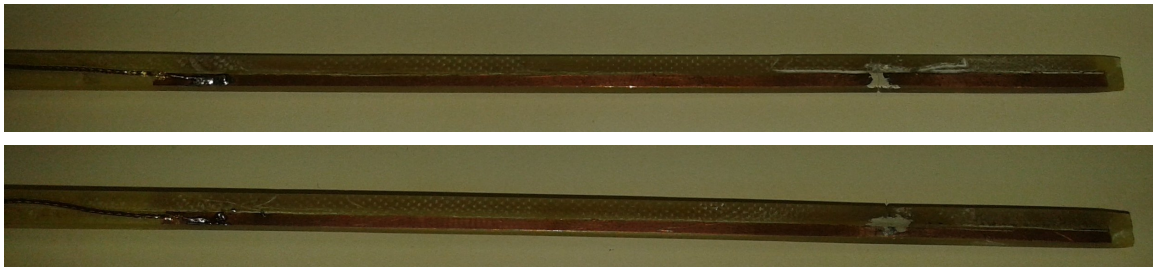
faznog prijelaza za uzorak $Bi_{0.9}Gd_{0.1}FeO_3$. Na slici 6.9 prikazane su magnetske histereze na nekoliko temperatura ispod i iznad prijelaza. Ispod temperature prijelaza T_c=640 K, histereze mjerene na 620 i 630 K pokazuju opadanje koercitivnog polja koje nije simetrično, iz razloga što su visokotemperaturna mjerenja išla do 9000 Oe što nije dovoljno za saturaciju sistema. Također, krivulje histereze pokazuju značajno koercitivno polje i na 640 K. Iznad temperature prijelaza sistem polako prelazi u paramagnetsko stanje. Histereza na 650 K pokazuje blago savijanje oko 0 Oe, što nije karakteristično za paramagnetsko stanje već je rezultat blagih interakcija koje nisu zanemarive odmah iznad temperature prijelaza. Na 680 K i na višim temperaturama krivulja histereze je pravac bez koercitivnog polja što vodi na zaključak da je riječ o paramagnetskom stanju.



Slika 6.9: Krivulje histereze oko temperature prijelaza mjerene do polja od 9000 Oe na praškastom uzorku $Bi_{0.9}Gd_{0.1}FeO_3$. (desno) uvećani dijelovi histereza oko 0 Oe.

6.4 Nosač za mjerenje s primjenom električnog polja

Za svrhu mjerenja magnetskih svojstava u električnom polju izrađen je poseban nosač koji omogućava dovođenje električnog polja do uzorka. Obje strane nosača su prikazane na slici 6.10. MPMS SQUID magnetometar mjeri magnetski moment na način da motor, koji je pričvršćen na vrhu nosača, pomiče nosač sa uzorkom kroz detekcijske zavojnice. Bilo kakva nehomogenost na nosaču će davati doprinos magnetskom momentu te voditi na kriva mjerenja. Napravljeni nosač za mjerenja u električnom polju je imao signal identičan onom prikazanom na slici 5.4(desno). Za jedan takav nosač je izrezana elektronička ploča 5 mm široka sa slojem bakra na obje strane. Dijelovi bakra su izglodani da bi se povećala udaljenost između vodljivih površina te na taj način spriječio proboj struje. Iako na niskim temperaturama i niskom tlaku pri visokom naponu dolazi do proboja kroz helij bez obzira na udaljenost između vodljivih površina. Na vrh nosača su zalemljene dvije unutarnje tanke žice koaksijalnih kabela. Tanke žice su potrebne radi reduciranja unosa topline vođenjem koji jako ovisi o površini poprečnog presjeka žice. Ipak, dolazilo je do znatnog unosa topline pa je zbog toga najniža mjerena temperatura bila 35 K. Vanjske žice koaksijalnih kabela su ostavljene neiskorištene, ali pomoću njih je moguće mjeriti dodatne napone na uzorku.

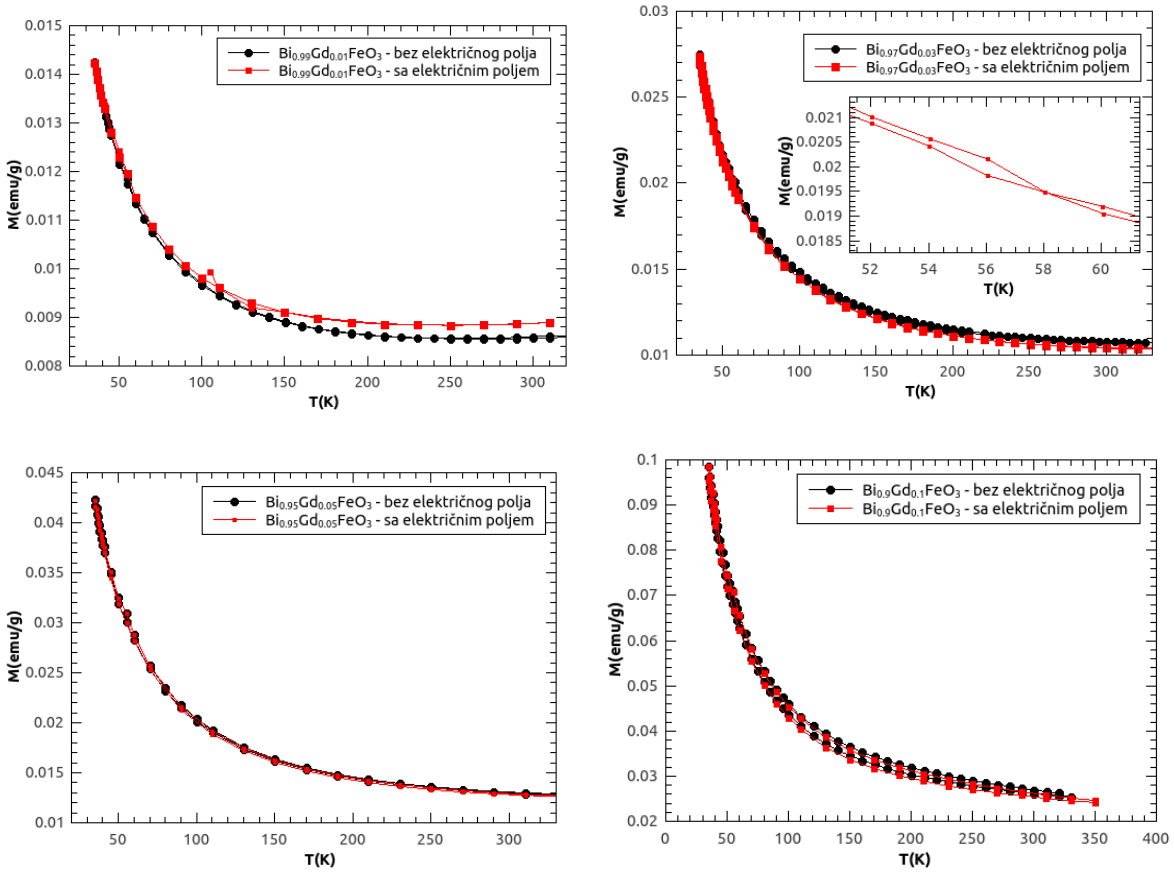


Slika 6.10: Prikazane su obje strane električnog nosača. Na lijevim krajevima nosača su zalemljene unutarnje žice tankog koaksijalnog kabla za bakrenu podlogu. (gore) srebrnom pastom naznačen je položaj postavljanja tanke bakrene žice. (dolje) srebrnom pastom je naznačen položaj uzorka na način da električno polje bude homogeno raspoređeno preko cijele površine uzorka.

Dovođenje napona na uzorak na način da se žice srebrnom pastom pričvrste na sami uzorak, pokazalo se neuspješnim. Iako je za pojavu feroelektričnosti potrebno da sistem bude izolator, bizmut ferit dopiran gadolinijem ne pokazuje sasvim izolatorsku otpornost. Mjerenja na sobnoj temperaturi su vodila na otpornost od $\rho \approx 10^{10}$ Ωcm dok standardni izolatori imaju otpornost pet do šest redova veličine veću. Taj problem je riješen na način da se žice nisu pričvršćivale direktno na uzorak već je između uzorka i elektroda postavljen tanki cigaretni papir. Uzorak se postavlja na stranu prikazanu na slici 6.10 (dolje) na mjesto na kojem je razmazana vodljiva srebrna pasta koja predstavlja jednu elektrodu, a na nju se postavlja tanki cigaretni

papir. Zatim se postavlja uzorak na koji ide ponovno cigaretni papir. Na kraju se postavlja tanka bakrena folija, izrezana u obliku uzorka, na koju se pričvršćivala tanka bakrena žica pomoću srebrne paste. Svi kontakti su provjeravani prije i poslije mjerenja. Za pričvršćivanje uzorka na električni nosač je korištena i vakuumska mast.

6.5 ZFC i FC magnetizacija u električnom polju



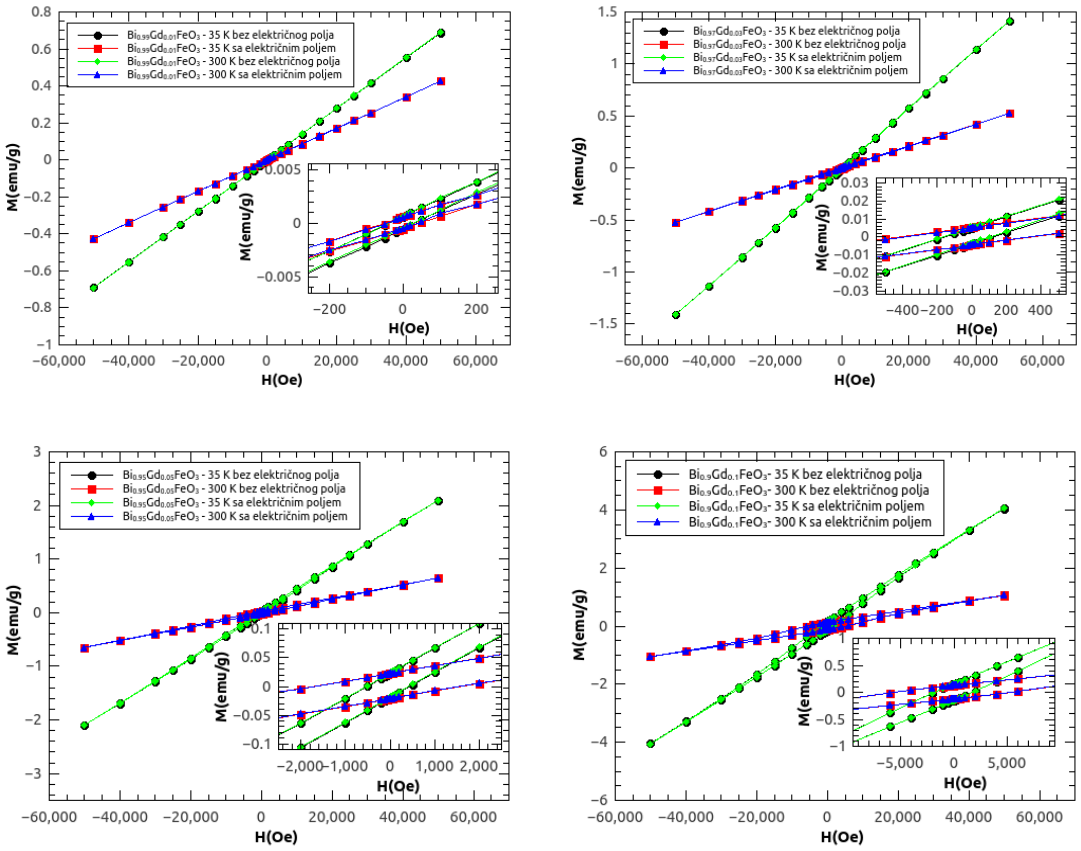
Slika 6.11: Ovisnost magnetizacije za uzorke sa različitim postotcima dopiranog gadolinija u 1000 Oe bez električnog polja i sa njim.

Temperaturna ovisnost magnetizacije u električnom polju od 300 V/mm mjerena je u temperaturnom intervalu od 35 do 330 K. Na slici 6.11 prikazane su ZFC i FC krivulje za različite koncentracije dopiranog gadolinija. Sva mjerenja su vršena na način da je sistem ohlađen iz ravnotežnog stanja, to jest, prethodno je ugrijan iznad magnetskog prijelaza na 700 K te ohlađen bez prisustva polja. Krivulje magnetizacije za x=0.01 pokazuju značajno razdvajanje za mjerenja u polju i bez polja, međutim, to je vjerojatno posljedica jako visokog šuma zbog malog signala kod tog uzorka. Uzorak sa x=0.03 udjela gadolinija u električnom polju također pokazuje zanimljivo ponašanje ZFC i FC magnetizacije. Do 58 K ZFC krivulja se nalazi iznad FC krivulje, što je bitno manje od ranije opaženih 180 K. Pomicanje temperature prijelaza ZFC

krivulje može biti povezano sa primijenjenim električnim poljem, ali i sa paramagnetskih doprinosom bakrenih folija koji zasjenjuje negativno međudjelovanje izmjene f i d orbitala. Uzorci sa x= 0.05 i 0.10 ne pokazuju značajno različito ponašanje u prisustvu polja i bez njega.

Veliki problem pri mjerenju je zadavala činjenica da je magnetski prijelaz iznad 400 K što znači da je za svako mjerenje bilo potrebno skidati uzorak sa nosača te ga u peći zagrijavati iznad temperature magnetskog uređenja te ponovno montirati na nosač. Kao što je ranije opisano, pričvršćivanje uzoraka je napravljeno pomoću vakuumske masti koja ima veliki dijamagnetski doprinos. Prilikom svakog pričvršćivanja uzorka korištena je minimalna količina masti koja bi držala uzorak fiksiranim. Međutim, zasigurno su postojale razlike u količini masti prilikom različitih mjerenja što je kao posljedicu moglo imati i male vertikalne pomake ZFC i FC krivulja magnetizacije.

6.6 *Magnetske histereze u električnom polju*



Slika 6.12: Magnetske histereze sa različitim postotcima dopiranog gadolinija sa električnim poljem i bez njega. U donjim desnim kutevima su prikazni uvećani dijelovi histereza oko 0 Oe.

Na slici 6.12 prikazane su magnetske histereze na temperaturama od 35 i 300 K za uzorke sa različitim postotcima dopiranog gadolinija. Sva prikazana mjerenja su napravljena na nosaču za električno polje.

Magnetske histereze ne pokazuju različito ponašanje u usporedbi sa onima opisanim u poglavlju 6.3, što znači da koercitivno polje i remanentna magnetizacije i u električnom polju rastu sa porastom temperature. Za razliku od temperaturnih mjerenja koja pokazuju mala odstupanja između mjerenja to nije slučaj kod magnetskih histerezi. Za razliku od mjerenja temperaturne ovisnosti magnetizacije, magnetske histereze su mjerene na način da se uzorak nije dirao između mjerenja već su četiri mjerenja za svaki uzorak napravljena jedan iza drugog. U donjim desnim kutovima slike 6.12 prikazane su uvećane krivulje histereze oko 0 Oe. Očito je da dolazi do jako dobrog poklapanja mjerenja u električnom polju i bez njega. Ukoliko se promatra svaka točka zasebno postoji razlika između mjerenja, međutim, ta razlika ne mora nužno dolaziti od magnetoelektričnog vezanja već može biti i posljedica šuma ili pak zagrijavanja i hlađenja uzorka.

Dopiranjem bizmut ferita postignuto je razbijanje antiferomagnetske strukture, ali nije došlo do zamjetljivog magnetoelektričnog vezanja. Mjerenjem temperaturne ovisnosti magnetizacije uočeno je veliko razdvajanje ZFC i FC krivulja koje je ukazalo na pojavljivanje slabog feromagnetskog uređenja što rezultira širokim krivuljama histereze. Također, na uzorku dopiranom sa 3% gadolinija uočeno je negativno vezanje d i f orbitala što je rezultiralo da se FC krivulja nalazi ispod ZFC krivulje do 180 K.

7 Zaključak

Multiferoici su vrsta multifunkcionalnih materijala kod kojih dolazi do pojave više parametara uređenja istodobno. Kombinacija feroelektričnog i magnetskog uređenja posjeduje veliki potencijal za primjenu u razvoju novih tehnologija stoga je i predmet intenzivnog eksperimentalnog, ali i teorijskog istraživanja. U ovom radu je istraživan polikristal dobro poznatog multiferoika $BiFeO_3$ koji je dopiran sa različitim postotcima gadolinija. Za mjerenje magnetizacije u električnom polju izrađen je poseban nosač za MPMS SQUID magnetometar koji omogućuje dovođenje napona do uzorka. Mjerenje temperaturne ovisnosti magnetizacije kod $BiFeO_3$ je ukazalo na postojanje slabog feromagnetizma što je ranije poznato iz neutronskih mjerenja, ali po našim saznanjima nikada nije pokazano pomoću mjerenja statičke makroskopske magnetizacije. Dopirani uzorci $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ pokazuju više vrijednosti magnetizacije što je rezultat visokog spina iona gadolinja. Također, hlađenjem uzorka u polju postignuto je veliko razdvajanje ZFC i FC krivulja koje se je povećavalo sa povećanjem koncentracije gadolinija što ukazuje na rušenje antiferomagnetske spiralne strukture te jačanja slabog feromagnetizma. Mjerenje paramagnetske susceptibilnosti te primjena Curie-Weissovog zakona na visokim temperaturama je dala iznose spinova koji nisu u skladu sa Hundovim pravilima za željezo i gadolinij, međutim, treba uzeti u obzir da su mjerenja na visokim temperaturama izuzetno zahtjevna te je potrebno provesti još dodatnih istraživanja. Mjerenje ZFC i FC krivulja magnetizacije ukazalo je na negativno d-f vezanje iona željeza i gadolinija što uzrokuje da je FC magnetizacija niža od ZFC magnetizacije do 180 K. Temperaturna ovisnost magnetizacije u električnom polju i bez električnog polja ne pokazuju veliku razliku u magnetskom ponašanju. Magnetske histereze za $BiFeO_3$ pokazuju antiferomagnetsko ponašanje, histereze pokazuju linearnu ovisnost sa malim koercitivnim poljem koje opada sa porastom temperature. Magnetske histereze kod $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ ne saturiraju do 5 T i pokazuju veliko koercitivno polje koje raste sa porastom temperature i koje nije simetrično s obzirom na smjer mjerenja histereze. Rast koercitivnog polja se može objasniti kao doprinos iona gadolinija koji, iako međudjeluju sa ionima željeza, ponaša se i paramagnetski. Mjerenja magnetskih histerezi u električnom polju ne pokazuju značajno različito ponašanje u odnosu na ponašanje bez polja. Razlog tome može biti jako čvrsta magnetska struktura koju je jako teško narušiti putem električnog polja. Iako je $BiFeO_3$ multiferoik sa magnetskim i feroelektričnim uređenjem na sobnoj temperaturi, jako slabo magnetoelektrično vezanje ograničava njegovu perspektivu u tehnološkoj primjeni. Dopiranjem sa gadolinijem dolazi do povećavanja magnetskog momenta u polju, što rješava problem malog magnetskog momenta antiferomagnetske strukture, ali ipak ne vodi do povećanja magnetoelektričnog vezanja. Za daljnje istraživanje bi bilo korisno proučiti magnetoelektrična svojstva bizmut ferita dopiranog sa nekim drugim elementima rijetkih zemalja.

Literatura

[1] Spaldin, N. A. Magnetic materials, fundamentals and applications, 2nd ed. Cambridge University Press, 2011.

[2] Blundell, S. Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, 2001.

[3] Kittel, C. Introduction to solid state physics, University of California, Berkley, 8th edition, 2005.

[4] Wang, Y. P.; Yuan, G. L.; Chen, X. Y.; Liu, J. -M.; Liu, Z. G. Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet $BiFeO_3$ ceramic. // Journal of Physics D. Vol. 39, 2(2006), 2019 - 2023.

[5] Tokura, Y. Multiferroics–toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 310, 2(2007), 1145 - 1150.

[6] Wang, K. F.; Liu, J. -M.; Ren, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. // Advances in Physics. Vol. 58, 4(1963), 321-448.

[7] Folen, V. J.; Rado, G. T.; Stalder, E. W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3. // Physical Review Letters. Vol. 6, 11(1961), 607 - 608.

[8] Fiebig, M. Revival of the magnetoelectric effect. // Journal of Physics D: Applied Physics. Vol. 38, (2005), R123 - R152.

[9] Brown, W. F.; Hornreich, R. M.; Shtrikman, S. Upper Bound on the Magnetoelectric Susceptibility. // Physical Review Letters. Vol. 168, 2(2005), 574 - 577.

[10] Shubnikov, A. V. Symmetry and Antisymmetry of Finite Figures, Moscow: USSR Academy of Sciences, 1951.

[11] Smith, M. B.; Page, K.; Siegrist, T.; Redmond, P.L.; Walter, E. C.; Seshadri, R.; Brus, L. E.; Steigerwald, L. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale $BaTiO_3$. // Journal of the American Chemical Society. Vol. 130, (2008), 6955 - 6963.

[12] Pearson, R. G. The second-order Jahn-Teller effect. // Journal of Molecular Structure. Vol. 103, (1983), 25 - 34.

[13] Khomskii, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 306, (2006), 1 - 8.

[14] Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. // Physics. Vol. 2, 20(2009).

[15] Kimura, T.; Kawamoto, S.; Yamada, I.; Azuma, M.; Takano, M.; Tokura, Y. Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$. // Physical Review B. Vol. 67, (2003), 180401.

[16] Yang, Y.; Liu, J. -M.; Huang, H. B.; Zou, W. Q.; Bao, P.; Liu, Z. G. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. // Physical Review B. Vol. 70, (2004), 132101.

[17] Van Aken, B. B.; Palstra, T. T. M.; Filippetti, A.; Spaldin, N. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric $YMnO_3$. // Nature Materials. Vol. 3, (2004), 164-170.

[18] Efremov, D. V.; Van den Brink, J.; Khomskii, D. I. Bond-versus site-centered ordering and possible ferroelectricity in manganites. // Nature Materials. Vol. 3, (2004), 164-170.

[19] Kimura, T.; Goto, T.; Shintani, H.; Ishizaka, K.; Arima, T.; Tokura, Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. // Nature. Vol. 426, (2003), 55 - 58.

[20] Mostovoy, M. Ferroelectricity in spiral magnets. // Physical Review Letters. Vol. 96, (2006), 067601.

[21] Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. // Physical Review. Vol. 120, 1(1960), 91 - 98.

[22] Sergienko, I. A.; Dagotto, E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. // Physical Review B. Vol. 73, 1(2006), 094434.

[23] Katsura, H.; Nagaosa, N.; Balatsky, A. V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. // Physical Review Letters. Vol. 95, (2005), 057205.

[24] Hu, J. Microscopic origin of magnetoelectric coupling in noncollinear multiferroics. // Physical Review Letters. Vol. 100, (2008), 077202.

[25] Choi, Y. J.; Yi, H. T.; Lee, S.; Huang, Q.; Kiryukhin, V.; Cheong, S. -W. Ferroelectricity in an Ising chain magnet. // Physical Review Letters. Vol. 100, (2008), 047601.

[26] Kubel, B. F.; Schmid, H. Structure of ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite $BiFeO_3$. // Acta Crystallographica. Vol. B46, (1990), 698-702.

[27] Spaldin, N. A.; Cheong, S. -W.; Ramesh, R. Multiferroics: Past, present, and future. // Physics Today. Vol. 63, 10(2010), 38 - 43.

[28] Lebeugle, D.; Colson, D.; Forget, A.; Viret, M. Very large spontaneous electric polarization in $BiFeO_3$ single crysstals at room temperature and its evolution under cycling fields. // Applied Physics Letters. Vol. 91, (2007), 022907.

[29] Catalan, G.; Scott, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. // Advanced Materials. Vol. 21, (2009), 2463 - 2485.

[30] Lebeugle, D.; Colson, D.; Forget, A.; Viret, M.; Bataille, A. M.; Gukasov, A. Electric-field-induced spin flop in $BiFeO_3$ single crystals at room temperature. // Physical Review Letters. Vol. 100, (2008), 227602.

[31] Rotter, M. Magnetic properties of gadolinium compounds, Institut für Festkörperphysik Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften Technische Universität Dresden, Dresden, 2003.

[32] Khomchenko, V. A.; Shvartsman, V. V.; Borisov, P.; Kleemann, W.; Kiselev, D. A.; Bdikin, I. K.; Vieira, J. M.; Kholkin, A. L. Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$. // Acta Materialia. Vol. 57, (2009), 5137 - 5145.

[33] Tokunaga, Y.; Furukawa, N.; Sakai, H.; Taguchi, Y.; Arima, T.; Tokura, Y. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite. // Nature Materials. Vol. 8, (2009), 558 - 562.

[34] Li, J. -B.; Rao, G. H.; Xiao, Y.; Liang, J. K.; Luo, Y.; Liu, G. Y.; Chen, J. R. Structural evolution and physical properties of $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ ceramics. // Acta Materialia. Vol. 58, (2010), 3701 - 3708.

[35] Marinković-Stanojević, Z.; Branković, G. i suradnici. // publikacija u pripremi

[36] McElfresh, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements - Featuring Quantum Design's magnetic property measurement system, Purdue University, 1994.

[37] Anderson, P. W.; Rowell, J. M. Probable observation of the Jospehson superconducting tunneling effect. // Physical Review Letters. Vol. 10, (1963), 230.

[38] Blomgren, J., (1998), The Josephson effect, `http://fy.chalmers.se/~delsing/LowTemp/Labbar/SQUIDlab-rev3.pdf`, 10.5.2015

[39] Hemberger, J.; Lobina, S; Krug von Nidda, H. -A.; Tristan, N.; Ivanov, V. Y.; Mukhin, A. A.; Balbashov, A. M.; Loidl, A. Complex interplay of $3d$ and $4f$ magnetism in $La_{1-x}Gd_xMnO_3$. // Physical Review B. Vol. 70, (2004), 024414.

[40] Yoshii, K. Magnetic properties of perovskite $GdCrO_3$. // Journal of Solid State Chemistry. Vol. 159, (2001), 204 - 208.

[41] Bain, N. A.; Berry, J. F. Diamagnetic corrections and Pascal's Constants. // Journal of Chemical Education. Vol. 85, 4(2008), 532 - 536.

[42] Pople, J. A. Molecular-orbital theory of diamagnetism. II. Calculation of Pascal constants for some noncyclic molecules. // The Journal of Chemical Physics. Vol. 37, 1(1962), 60 - 66.

[43] Khomchenko, V. A.; Shvartsman, V. V.; Borisov, P.; Kleemann, W.; Kiselev, D. A.; Bdikin, I. K.; Vieira, J. M.; Kholkin, A. L. Crystal structure and magnetic properties of $Bi_{0.8}(Gd_{1-x}Ba_x)_{0.2}FeO_3$(x=0,0.5,1) multiferroics. // Journal of Physics D: Applied Physics. Vol. 42, (2009), 045418.