

Magnetsko ponašanje multiferoičnih oksida $YMn(1-x)Ti(x)O(3)$

Krišto, Mihaela

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:639114>

Rights / Prava: [In copyright](#)/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Mihaela Krišto

MAGNETSKO PONAŠANJE
MULTIFEROIČNIH OKSIDA $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER: ISTRAŽIVAČKI

Mihaela Krišto

Diplomski rad

**Magnetsko ponašanje multiferoičnih
oksida $YMn_{1-x}Ti_xO_3$**

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

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2023.

Ovaj rad posvećujem svojoj baki Ljubici i svome predivnom iznimnom ocu Šimunu.

Zahvaljujem dipl.ing.k.teh. Mirjani Matešić na toplom i nebirokratskom pristupu te upornom zastupanju svojih studenata. Zahvaljujem prof.dr.sc. Davoru Horvatiću na ravnopravnom pristupu u vrlo zahtjevnim trenucima. Zahvaljujem svome mentoru, prof.dr.sc. Damiru Pajiću, na podršci, razumijevanju i prenesenom znanju te vođenju kroz ovaj rad i ove posljednje trenutke. Hvala Vam!

Ovaj rad načinjen je u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a pod mentorstvom prof. dr. sc. Damira Pajića.

Sažetak

Promatrana su magnetska svojstva $YMnO_3$ dopiranog titanom u koncentracijama $x = 0, 0.04, 0.10, 0.15, 0.20$. Utvrđeno je postojanje prijelaza u uređeno magnetsko stanje kod svih dopiranja uz djelomičnu supresiju dugodosežnog antiferomagnetskog uređenja, što je vidljivo kroz pad *Néelove* temperature i *Weissovog* parametra. U niskotemperaturnom području postoji slaba feromagnetska komponenta. Mjerenja histereze pri dopiranju nisu pokazala značajne promjene u dinamici domenskih zidova povezanoj s mikrostrukturom.

Ključne riječi: multiferoici, $YMnO_3$, magnetsko uređenje, dopiranje titanom, heksagonalni manganati, magnetizacija

Magnetic behaviour of multiferroic $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ oxides

Abstract

Magnetic properties of $YMnO_3$ doped with titanium in concentrations $x = 0, 0.04, 0.10, 0.15, 0.20$ were investigated. Presence of magnetic phase transition to ordered state regardless of level of doping was observed. Partial suppression of long range antiferromagnetic order is noticeable through decrease of the transition temperature and *Weiss* parameter. At low temperatures the weak ferromagnetic component appears. Magnetic hysteresis has shown no significant change in domain wall dynamics connected with microstructure.

Keywords: multiferroics, $YMnO_3$, magnetic ordering, Ti doping, hexagonal manganates, magnetization

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Osnove magnetizma i multiferoičnosti.....	4
2.1	Dipolni magnetski moment.....	4
2.1.1	Klasični koncept.....	4
2.1.2	Kvantni opis.....	5
2.1.3	Magnetizam atoma.....	6
2.1.3.1	Russell-Saunders vezanje.....	6
2.1.3.2	jj - vezanje.....	7
2.2	Magnetizam materijala	7
2.2.1	Paramagnetizam.....	8
2.2.2	Feromagnetizam.....	10
2.2.2.1	Lokalizirani model.....	10
2.2.2.2	Porijeklo molekuskog polja.....	11
2.2.2.3	Model kolektivnih elektrona.....	11
2.2.2.4	Histereza.....	12
2.2.2.5	Magnetske domene.....	12
2.2.3	Antiferomagnetizam.....	13
2.2.3.1	Mehanizmi antiferomagnetskog uređenja	16
2.2.3.1.1	Superizmjena.....	16
2.2.3.1.2	Oscilacije spinske gustoće.....	16
2.2.3.1.3	RKKY interakcija	17
2.3	Konvencionalni feroelektrici	17
2.4	Multiferoičnost.....	19
2.4.1	Multiferoici tipa I.....	20
2.4.2	Multiferoici tipa II.....	22
2.4.3	Kompozitni multiferoici.....	23
2.4.4	Magnetoelektrični efekt.....	23
3	Oksidni spoj YMnO₃	25
3.1	YMnO ₃	25

3.1.1	Struktura i feroelektrična svojstva.....	25
3.1.1.1	Feroelektrične domene.....	28
3.1.2	Magnetska svojstva i vezanje.....	28
3.1.2.1	Simetrija magnetskog uređenja.....	29
3.1.2.2	Vezanje različitih parametara uređenja.....	31
3.2	$YMn_{1-x}Ti_xO_3$	33
3.3	$YTiO_3$	37
4	Eksperimentalni postav	40
4.1	Priprema uzorka.....	40
4.2	Instrumentalni postav i postupak mjerenja	41
4.2.1	MPMS magnetometar.....	41
4.2.2	Postupak grijanja i hlađenja.....	42
4.2.3	Magnetsko polje.....	43
4.2.4	Mjerenje magnetizacije.....	44
5	Rezultati i rasprava.....	46
6	Zaključak	51
	Literatura	52

1 Uvod

Oerstedovo otkriće iz 1820. godine da liniju toka električne struje obavija magnetsko polje rezultiralo je na kraju 1873. godine ujedinjenjem dviju od početka potpuno zasebno razvijanih disciplina: magnetizma i elektriciteta. Kulminacijom ovog ujedinjenja možemo smatrati *Maxwellove* jednadžbe, koje svojom elegancijom i jednostavnošću omogućuju iščitati više razina ove povezanosti: ekvivalentan formalni matematički tretman magnetskog i električnog polja, njihovu međusobnu indukciju uslijed vremenske promjenjivosti te njihovu „zamjenjivost“ *Lorentzovim* transformacijama u dvama različitim inercijalnim sustavima. Međutim, izvori tih polja, točnije vlastiti spin i naboj čestica, i dalje ostaju distinktivni i međusobno nesvodivi stupnjevi slobode. Fizika kondenzirane materije se, u domeni uređenih sustava, odlučila prihvatiti izazova i njihova povezivanja.

Teorijsko i eksperimentalno razumijevanje spinskih i nabojnih uređenja, koje je jako napredovalo kroz prvu polovinu 20. stoljeća, ugrađeno je u tehnološka rješenja koja su postala i suvremeni standardi. Stalna potreba za poboljšanjem performansi, minijaturizacijom, većom kompaktnošću, većom brzinom, nižom snagom pogona i integracijom većeg broja zadataka stvara potrebu za materijalima više funkcionalnosti. S obzirom na opsežnu primjenu magnetskih i feroelektričnih materijala prirodno je tražiti bazu za novu generaciju uređaja među materijalima koji kombiniraju oboje na učinkovit i intrisičan način.

Multiferoici su multifunkcionalni materijali koji posjeduju jedinstvene faze u kojima se istodobno ostvaruju dva ili više spontanah primarnih feroičnih uređenja: feroelastičnost, feroelektričnost, feromagnetizam i ferotoroidičnost. Modernija definicija je proširena da obuhvaća magnetska uređenja općenito, multifazne materijale, krute otopine i slojevite arhitekture. U užem smislu pod multiferoicima podrazumijevamo sisteme s koegzistencijom magnetskog i feroelektričnog uređenja. Podskup multiferoičnih materijala gdje postoji vezanje između njihovih magnetskih i električnih karakteristika glavni je razlog širokog interesa za multiferoicima, jer *linearni magnetoelektrični efekt* omogućuje tako željenu kontrolu magnetskog reda putem električnog polja (i obratno). Za očekivati je da će s koegzistencijom nekoliko parametara uređenja izroniti i sasvim novi fizikalni fenomeni i ponuditi uređaje novih funkcija.

U 1950-tima u bivšem SSSR-u desili su se prvi napori u kombiniranju magnetskog i električnog reda. Uvođenjem magnetskih iona u feroelektrične perovskite stvoren je

dugodosežan feromagnetski red zadržavajući feroelektrično stanje matrice. Tako monokristal $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ te polikristalna kruta otopina $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.66}\text{W}_{0.33})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ predstavljaju prve sintetizirane multiferoike. Već u ranim 1960-tim identificirana su, dva danas među najintenzivnije istraživanim multiferoicima, BiFeO_3 i heksagonski manganiti RMnO_3 ($R = \text{Dy} - \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}$). Međutim, prave zvijezde ovog prvog vala su bili boraciti ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) kod kojih je opažen kolosalni linearni magnetoelektrični efekt. Multiferoični boraciti bili su neprocjenjivi za potvrdu koncepta, ali zbog kompleksne strukture i velikoga broja međuionskih interakcija bila je nemoguća izolacija esencijalnih faktora koji stoje iza pojave multiferoičnosti i prirode vezanja između različitih parametara uređenja. Kao multiferoici identificirani su još i fluoridi BaMF_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) te magnetit Fe_3O_4 .^[2,4]

Nakon vrhunca istraživačke aktivnosti u 1960-tima, interes je već skoro desetljeće kasnije gotovo nestao. Do tog vremena bilo je poznato oko 50 multiferoičnih sistema, od kojih nijedan nije pokazivao tehnološki ostvariva svojstva. Pokazalo se da su materijali sa simultanom feroelektričnošću i magnetskim redom rijetki, a da je ostvarivanje učinkovitog magnetoelektričnog vezanja još veći izazov. Tek ohrabreni teorijskim uvidima u razloge zašto je koegzistencija tako rijetka, i u međuvremenu stvorenim napretkom u sintezi i karakterizaciji materijala, potraga je obnovljena u 2000.-tima. Sada je snažni fokus stavljen na feroelektričnost: odmaknulo se od standardne 'prave' feroelektričnosti prema tzv. 'nepravoj' feroelektričnosti, koja je inducirana kompliciranom nabojsnom promjenom u kristalu ili samom magnetskom strukturom. Broj spinski induciranih multiferoika, koji slijede prvootkrivene Cr_2BeO_4 , ortorombski TbMnO_3 i TbMn_2O_5 , je u zadnje vrijeme eksplodirao. S akademskog gledišta, jedno od glavnih postignuća drugog vala istraživanja jest razvoj sveobuhvatnog okvira koji je omogućio klasifikaciju svih poznatih materijala s obzirom na mehanizam koji na mikroskopskom nivou pokreće multiferoičnost.^[1, 2, 3,4]

Svaki novi multiferoik je izazov za sebe, svaka tvar ima svoje vlastite specifične aspekte za istražiti. U ovom radu iz bazena multiferoika predstavljamo YMnO_3 , koji je jedan od najistraživanijih predstavnika grupe heksagonskih perovskitnih manganita. YMnO_3 je nepravilni feroelektrik s nekolinearnim magnetskim uređenjem. Iako je YMnO_3 tema mnogih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja od pionirskog rada iz 1963. (Yakel et al.), egzaktna kristalna i magnetska struktura te priroda feroelektričnosti su i dalje predmet debate. Kroz promjene u (magnetskim) svojstvima materijala uslijed dopiranja YMnO_3 titanom nadamo se postići opsežniji uvid u magnetsko ponašanje tog sustava, što može biti od koristi nekim

budućim istraživanjima koja će nastojati šire razumjeti i povezati prirodu multiferoičnosti i potencijalne tehnološke primjene.

2 Osnove magnetizma i multiferoičnosti

2.1. Dipolni magnetski moment

2.1.1. Klasični koncept

Klasična elektrodinamika, teorija referentna za električne i magnetske pojave, konzistentna u opisu veličina na mikroskopskoj skali ali i onih usrednjenih makroskopskih, kao izvor magnetskog polja prepoznaje struju, točnije svaki naboj u gibanju. Strujna petlja istovremeno je i taj element koji međudjeluje s magnetskim poljem signalizirajući njegovu prisutnost u svojoj okolini. Veza između oblika neke strujne raspodjele i karakteristika pripadnog magnetskoga polja ustanovljena je jedinstveno *Maxwellovim* jednadžbama, ali priroda te veze fizikalno je bliža kroz multipolni razvoj vektorskog potencijala promatranog magnetskoga polja. Za lokaliziranu, nedivergentnu ($\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$) prostornu gustoću struje $\vec{J}(\vec{r})$ razvoj ima oblik:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r^{n+1}} \int r'^n \vec{J}(\vec{r}') P_n(\cos \theta') d\tau'$$

gdje je $\vec{A}(\vec{r})$ vektorski potencijal magnetskog polja $\vec{B}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r})$, $P_n(\cos \theta)$ Legendreov polinom n -tog reda, a \vec{r}' vektor položaja po području raspodjele τ' . U svakom članu reda moguće je izolirati dio koji je čisti doprinos raspodjele tzv. *magnetski multipolni moment*. Veličina ili pak iščezavanje pojedinih momenata reflektira (ne)postojanje određene simetrije u sustavu. Razvoj pokazuje da različiti geometrijski aspekti raspodjele imaju različitu kako prirodu tako i stupanj utjecaja na rezultirajuće polje. Viši multipoli (veći n) u vezi su s višom simetrijom te reprezentirani kompleksnijom matematičkom veličinom: tenzorom n -tog ranga. Prvi član reda, odnosno magnetski monopol ($n = 0$)

$$\vec{A}_{mono}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r} \int \vec{J}(\vec{r}') d\tau' \quad \vec{m}_{mono}(\vec{r}) \equiv \int \vec{J}(\vec{r}') d\tau' \equiv 0$$

u klasičnoj slici za svaku konačnu raspodjelu uvijek identički iščezava, a premda ga neke kvantne teorije predviđaju, dosad nije eksperimentalno opažen.

Centralna uloga u karakterizaciji izvora magnetskog polja tako zapada *magnetski dipolni moment* (kraće: *magnetski moment*). *Magnetski moment* je vektorska veličina neovisna o koordinatnom sustavu definirana izrazom:

$$\vec{m}(\vec{r}) \equiv \vec{m}_{dipol}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{2} \int \vec{r}' \times \vec{J}(\vec{r}') d\tau'$$

Tako dipolni član razvoja ($n = 1$) u cjelini dobiva izgled:

$$\vec{A}_{dipol}(\vec{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{1}{r^2} \int r' \cos \theta' \vec{J}(\vec{r}') d\tau' = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{2} \int \vec{r}' \times \vec{J}(\vec{r}') d\tau' \right] \times \hat{r}$$

$$\vec{A}_{dipol}(\vec{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{\vec{m} \times \hat{r}}{r^2}$$

Kod izračuna polja dovoljno daleko od raspodjele možemo posegnuti za konceptom *idealnog dipola*: geometrija izvora reducira se na točku kojoj pridružujemo vektor dipolnog momenta. Potencijal se tada svodi upravo na dipolni član koji generira polje oblika:

$$\vec{B}_{dipol}(\vec{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{3(\vec{m} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{m}}{r^3}$$

Neovisnost magnetskog momenta o koordinatnom sustavu zajedno s (empirijskim) principom superpozicije strujnih elemenata, dalje, omogućava da se strujna raspodjela reprezentira raspodjelom (točkastih) magnetskih momenata poddijelova sustava. I obratno. [5, 6]

2.1.2. Kvantni opis

Koristeći izraz za diskretnu gustoću struje $\vec{J}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \vec{v}_i \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ moguće je izraz za magnetski moment dodatno modificirati u oblik u kojemu postaje transparentna njegova relacija s kutnom količinom gibanja $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$:

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \vec{r}' \times q_i \vec{v}_i \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) d\tau' = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{q_i}{m_i} \vec{r}_i \times m_i \vec{v}_i = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{2m_i} \vec{L}_i$$

gdje su q_i , m_i , \vec{v}_i i \vec{L}_i naboj, masa, brzina i kutna količina gibanja i -te čestice N -čestične struje na položaju \vec{r}_i . Specijalno za jednu česticu dobivamo^[6]:

$$\vec{m} = \frac{q}{2m} \vec{L}$$

U kvantnoj slici magnetski moment bazira se upravo na ovom odnosu prema zakretnom momentu. Kvantni operator kutne količine gibanja \hat{J} određen je svojim komutacijskim relacijama $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk}$ gdje je ε_{ijk} *Levi-Civita* simbol, $i, j, k \in \{x, y, z\}$ a \hat{J}_i su kartezijske komponente operatora $\hat{J} = \hat{J}_x + \hat{J}_y + \hat{J}_z$.

Operator \hat{J} posjeduje dva doprinosa: orbitalni, \hat{L} , koji je analogan klasičnim *Amperovim* strujama i spinski, intrinzičan čestici, \hat{S} , čisto kvantni i relativistički doprinos. Dok jednočestični operator orbitalnog magnetskog momenta direktno slijedi klasični izraz:

$$\hat{m}_L = \frac{q}{2m} \hat{L}$$

operator spinskog magnetskog momenta posjeduje relativističku korekciju u obliku žiromagnetskog faktora g_S :

$$\hat{m}_S = g_S \frac{q}{2m} \hat{S}$$

U ukupni moment, što jest moment koji i eksperimentalno mjerimo, ulaze oba doprinosa:

$$\vec{m} \equiv \hat{m}_J = \hat{m}_S + \hat{m}_L = g_J \frac{q}{2m} \hat{J}$$

gdje smo magnetski moment konačno izrazili preko ukupne kutne količine gibanja $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ i njemu pripadnog žiromagnetskog faktora g_J .

U slučaju elektrona vrijedi: $g_S = 2$, $m = m_e$, $q = -e$ i $s = \frac{1}{2}$. Iz čega se dobiva za elektronski spinski magnetski moment:

$$m_z^{spin} = -g_S \mu_B m_s = \pm \mu_B$$

$$m^{spin} = g_S \cdot \mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

gdje je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohrov magneton. Za elektronski orbitalni magnetski moment se slično dobiva [7, 8]:

$$m_z^{orbit} = -\mu_B m_l$$

$$m^{orbit} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

2.1.3. Magnetizam atoma

Magnetskome momentu slobodnih atoma doprinose nukleoni, elektroni i njihovo međudjelovanje. Zbog puno veće mase nukleona naspram mase elektrona, magnetski moment jezgre jest za faktor 10^{-2} manji od elektronskoga pa se, kod promatranja tipičnih interakcija na atomskoj (ionskoj) razini može zanemariti. Svojstva elektrona, kao što je kutna količina gibanja, ovise o kvantnim brojevima atomskih orbitala koje popunjavaju. Ukupna kutna količina gibanja svih elektrona u atomu odredit će magnetski moment atoma. Način na koji momente zbrajamo ovisi o relativnim jakostima orbit-orbit, spin-orbit i spin-spin vezanja.^[7]

2.1.3.1. Russell-Saunders vezanje

U laganim atomima, gdje je spin-orbit interakcija slaba, vezanje individualnih orbitalnih momenata i individualnih spinova je jače od spin-orbit vezanja. Shema zbrajanja je stoga:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \text{ te } \vec{J} = \vec{S} + \vec{L}.$$

Dodatni zahtjev jest da energijske razlike među stanjima različitog J ali istog L i S trebaju biti male u usporedbi s onima drugih L i S vrijednosti. Za popunjene ljuske bez iznimke vrijedi $S = L = J = 0$ pa ne doprinose trajnom (permanentnom) magnetskom dipolnom momentu. Zbog toga, u slučaju nepopunjenih ljusaka, dovoljno je računati samo S , L i J nepopunjene vanjske ljuske. Identificiranje najpovoljnijeg energijskog stanja za danu elektronsku konfiguraciju olakšavaju *Hundova* (empirijska) pravila. Prvo pravilo: elektroni popunjavaju orbitale tako da maksimiziraju ukupni spin. Drugo pravilo: za dani spinski raspored najpovoljnije je stanje maksimalnog ukupne orbitalne kutne količine gibanja. U pozadini ovih pravila jest smanjenje kulonskog odbijanja te *Paulijev* princip. Treće pravilo: za dopola popunjenu ljusku ukupni zakretni moment $J = |L - S|$, a za više od pola popunjena ljusku $J = L + S$, jer spin-orbitalno vezanje mijenja predznak kod pola popunjene ljuske.

Za tako dobiveni J , slijedi da je magnetski moment atoma:

$$m = g_{JLS} \cdot \mu_B \sqrt{J(J + 1)}$$

$$m_z = -g_{JLS} \cdot \mu_B m_J$$

gdje je g_{JLS} Landéov g -faktor^[7, 9]:

$$g_{JLS} = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

2.1.3.2. *jj* – vezanje

Za teške atome spin-orbit vezanje je jako. Vežu se orbitalni i spinski doprinos za svaki elektron i : $j_i = l_i + s_i$. Dobiveni j_i slabo interagiraju (putem elektrostatskog vezanja) formirajući rezultatnu ukupnu kutna količina gibanja $J = \sum_i j_i$. U *jj*-shemi L i S nisu specificirani. Puna ljuska ni ovdje nemaju neto kutne količine gibanja, $J = 0$.^[7]

2.2. *Magnetizam materijala*

Iako se sistemi velikog broja čestica (ma kako kompleksno povezanih) također pokoravaju *Maxwellovim* jednadžbama, u svrhu opisa magnetskog ponašanja materijala koriste se veličine \vec{H} i \vec{M} povezane relacijom $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$. Rezultat je razdvajanje veličina kojima se (ne) može direktno upravljati: \vec{H} je polje stvoreno slobodnim strujama, a magnetizacija \vec{M} nosi informaciju o magnetskom ponašanju koje je specifično za svaki materijal. Specijalno za linearne medije gdje je ispunjeno $\vec{M} = \chi \vec{H}$ slijedi odnos $\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$, gdje je μ_r relativna permeabilnost, a χ magnetska susceptibilnost.^[5]

2.2.1. Paramagnetizam

Paramagnetske tvari ne pokazuju nikakvu magnetizaciju sve dok ih se ne izloži vanjskom magnetskom polju \vec{H} . Tada odgovaraju magnetizacijom jednake orijentacije čime povećavaju polje \vec{B} u svojoj unutrašnjosti (i okolini). Izloženost i zaista jakim poljima rezultira tek malom resultantnom magnetizacijom. U režimu linearnog odziva to znači permeabilnost tek malo iznad jedinice sa susceptibilnošću χ u rasponu između 10^{-5} i 10^{-3} .

Odsutnost magnetizacije (u uvjetima bez vanjskog polja) u izolatorskim paramagnetskim tvarima, kao što su mnoge soli prijelaznih metala i rijetkih zemalja, usprkos tome što njihovi kationi pojedinačno posjeduju trajni magnetski moment, proizlazi iz njihovog vrlo slabog međudjelovanja koje lako nadvlada termalna energija orijentirajući ih međusobno nezavisno.

Bazirajući se na pretpostavci lokaliziranih, neinteragirajućih i nasumično orijentiranih magnetskih momenata *Langevinova* teorija uspješno objašnjava ponašanje paramagneta u prisustvu polja. U prisustvu polja ionski momenti okreću se blago prema smjeru polja. Raspodjela momenata po smjerovima dana je *Boltzmanovom* statistikom:

$$N_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Ako je ispunjeno da je razlika u energiji prema prvim pobuđenim stanjima veća od $k_B T$, interakcija momenata s poljem rezultirat će energijskim pomacima prema izrazu

$$E_i = -\vec{m}_i \cdot \vec{B}$$

što će razbiti $(2J + 1)$ -struku degeneraciju osnovnog stanja.

Za resultantnu magnetizaciju sustava koncentracije čestica, n , dobiva se

$$\vec{M} = n \cdot \langle \vec{m} \rangle = n \cdot \frac{\sum_i m_i e^{\frac{m_i B_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{\frac{m_i B_i}{k_B T}}} = n g \mu_B J \cdot B_J \left(\frac{g \mu_B J B}{k_B T} \right)$$

gdje je B_J *Brillouinova* funkcija koja je, uz pokratu $\alpha \equiv \frac{g \mu_B J B}{k_B T}$, oblika

$$B_J(\alpha) = \frac{2J + 1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J + 1}{2} \alpha - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2J}$$

U limesu $T \rightarrow 0$, uz fiksni B , svi ioni će se poravnati s poljem dosežući time saturacijsku vrijednost $M = n g \mu_B J$. Ispunjenje tog uvjeta ($kT \ll g \mu_B B$) traži ekstremno niske temperature i najveća moguća polja. Npr. za polja jakosti oko $1 T$ uvjet će biti ispunjen tek za $T \ll 1 K$. Uvjeti kojima su ovi sistemi uobičajeno podvrgnuti zadovoljavaju suprotan

limes $\frac{mB}{k_B T} \rightarrow 0$. Zadržavanje samo najnižeg člana *Taylorovog* razvoja funkcije $B_J(\alpha)$ po α vodi na linearnu ovisnost magnetizacije o polju H i također eksperimentalno opaženu recipročnu ovisnost susceptibilnosti o temperaturi:

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T}$$

gdje je $C \equiv n[g^2J(J+1)\mu_B^2]/3k_B$ *Curieva* konstanta. Veličina $g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ u *Curievoj* konstanti jest upravo magnituda magnetskog momenta. To daje mogućnost direktne provjere pretpostavke teorije o ekvivalenciji magnetskih momenata izračunatih po *Hundovim* pravilima i *Landéovom* formulom za slobodne ione i magnetskih momenata tih istih iona kad čine dio strukture kristala. [7]

Slaganje je izvanredno za soli koje sadrže [3+] katione rijetkih zemalja. Magnetizam lantanoidne grupe iona $^{58}\text{Ce} \leftrightarrow ^{70}\text{Yb}$ potječe iz nepopunjene 4*f* ljuske ($4f^1 \leftrightarrow 4f^{13}$). Vanjska elektronska konfiguracija svih [3+] iona grupe je jednaka neutralnom ksenonu $5s^25p^6$, dok je *f* ljuska smještena duboko u atomu, na udaljenosti $\frac{3}{10}$ atomskog radijusa tj. na oko 0,3Å. Zbog takve jake lokalizacije nema preklapanja valnih funkcija *f* elektrona susjednih iona. Polje kristala nema utjecaja te čak i u metalima 4*f* ljuska zadržava integritet i svoja atomska svojstva. Značajno odstupanje od predviđanja ipak postoji za Sm^{3+} i Eu^{3+} ione. U oba slučaja uključivanjem u račun niskoležećih pobuđenih stanja, koja posjeduju magnetski moment i djelomično su zauzeta na mjernim temperaturama, dobiva se slaganje s opaženim vrijednostima.

Kod soli željezove grupe prijelaznih metala umjesto slaganja mjerenih magnetskih momenata s izrazom $g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ nalazimo slaganje s izrazom $g_S\mu_B\sqrt{S(S+1)}$, ($g_S = 2$), odnosno potpuno ignoriranje orbitalne kutne količine gibanja. Ovaj fenomen je poznat kao '*quenching*' (*smrzavanje*) orbitalnog zakretnog momenta i dolazi kao rezultat djelovanja nehomogenog kristalnog polja - električnog polja generiranog susjednim ionima.

Izvor magnetizma iona prijelaznih metala jest nepopunjena elektronska 3*d* ljuska koja je, za razliku od dubokoležeće 4*f* ljuske rijetkih zemalja, vanjska i stoga mnogo snažnije pod utjecajem kristalnog okoliša. Kao posljedica toga samo prvo i drugo *Hundovo* pravilo i dalje vrijede jer kristalno polje nadjačava i razbija spin-orbit vezanje koje je u pozadini trećeg pravila. Električno polje uzrokuje jako vezanje orbitala za kristalnu rešetku zbog čega one nisu u mogućnosti promijeniti svoju orijentaciju pod utjecajem vanjskog magnetskog polja. Na taj način samo spin doprinosi opaženom magnetskom momentu.

2.2.2. Feromagnetizam

2.2.2.1. Lokalizirani model

Nasuprot slabom magnetizmu paramagneta, feromagnetizam je najjači tip magnetizma nađen u materijalima. Feromagneti posjeduju (jaku) magnetizaciju i u odsutnosti vanjskih polja. Postojanje spontane magnetizacije sugerira da su magnetski momenti raspoređeni na pravilan način. Weiss, stoga, postulira postojanje unutrašnje interakcije među momentima (tzv. *Weissovo* molekulsko polje) koja, nastojeći ih poravnati paralelno, uspostavlja dugodosežno uređenje u materijalu. Bez obzira na njenu stvarnu prirodu i mehanizam, interakcija se tretira kao efektivna magnetska. Molekulsko polje naziva se poljem \vec{H}_W , za koje se dalje postulira linearni odnos prema magnetizaciji:

$$\vec{H}_W = \gamma \vec{M}$$

gdje je $\gamma > 0$ konstanta molekuskog polja.

Kombinacija *Langevinove* teorije lokaliziranih momenata s *Weissovom* idejom molekulskih polja jako je dobra u opisu temperaturnog ponašanja magnetizacije feromagneta. Iznad neke kritične temperature, kada termalno gibanje nadjača (iako vrlo jaku) međusobnu interakciju, sustav se počinje ponašati paramagnetski. U paramagnetskoj fazi susceptibilnost, jer se vanjskom polju kao agens magnetizacije pridružuje \vec{H}_W , poprima nešto općenitiju temperaturnu ovisnost od one čistih paramagneta:

$$\frac{\vec{M}}{\vec{H} + \vec{H}_W} = \frac{C}{T}$$
$$\chi(T) = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{C}{T - \theta}$$

gdje $\theta = C\gamma$. Za $T = \theta$ susceptibilnost divergira, što odgovara prijelazu u (spontano) uređenu fazu. θ (osim za složenije sustave) otprilike odgovara mjerenoj vrijednosti temperature faznog prijelaza T_C (*Curiejeva* temperatura).

Ispod *Curieve* temperature u uvjetima bez vanjskog polja sva magnetizacija dolazi samo od \vec{H}_W , pa varijabla α poprima oblik:

$$\alpha = \frac{g\mu_B J H_W \mu_0}{k_B T}$$

Magnetizacija mora zadovoljiti dva zahtjeva:

$$\vec{M} = n g \mu_B \sqrt{J(J+1)} \cdot B_J(\alpha)$$

$$\vec{M} = \frac{\vec{H}}{\gamma} = \frac{k_B T}{\gamma(g\mu_B J)\mu_0} \alpha$$

Fizikalna rješenja odgovaraju sjecištu krivulja ovih funkcija i daju (konačnu) vrijednost spontane magnetizacije na pripadnoj temperaturi, $\vec{M}_{spont}(T)$. (Dodatno sjecište $\vec{M}(\alpha = 0) = 0$ se odbacuje jer zbog osjetljivosti na male fluktuacije magnetizacije ne predstavlja ravnotežno termodinamičko stanje.) Kontinuirano smanjivanje spontane magnetizacije prema višim temperaturama s $\vec{M}_{spont}(T \geq T_C) = 0$ te divergencija susceptibilnosti na $T = T_C$ indikator su faznog prijelaza 2.rede iz feromagnetskog u paramagnetsko stanje na *Curievoj* temperaturi.

Iz zahtjeva da

$$ng\mu_B\sqrt{J(J+1)} \cdot \left. \frac{\partial B_J(\alpha)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{k_B T_C}{\gamma(g\mu_B J)\mu_0}$$

moguće je ocijeniti jakost konstante molekuskog polja pomoću (eksperimentalnih) vrijednosti temperature prijelaza^[7, 9]:

$$\gamma = \frac{3k_B T_C}{ng^2\mu_B^2 J(J+1)\mu_0}$$

2.2.2.2. Porijeklo molekuskog polja

Heisenberg je pokazao da se postojanje *Weissovog* molekuskog polja može objasniti kvantnomehničkim tretmanom problema više (identičnih fermionskih) čestica. Zahtjev *Paulijevog* principa da ukupna elektronska kvantnomehnička valna funkcija sistema bude antisimetrična na zamjenu dvaju elektrona dovodi do ovisnosti nabojne distribucije sistema spinova o njihovim međusobnim spinskim orijentacijama. Tako će elektrostatska energija sistema ovisiti o relativnoj orijentaciji spinova. Njihova razlika definira se kao *energija izmjene*. Energija izmjene iona i, j elektronskih spinova \vec{S}_i, \vec{S}_j može se pisati u obliku kao da postoji direktno vezanje među spinovima:

$$U = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

tzv. *Heisenbergov* model. J jest *integral izmjene*; nema klasičnog analoga: proizlazi iz preklapanja nabojnih raspodjela koje omogućuje preskakanje elektrona na susjedne ione. Integral izmjene, J , odgovara konstanti molekuskog polja, γ (do na detalje modela).^[9]

2.2.2.3. Model kolektivnih elektrona

Weissova teorija lokaliziranih momenata ne zna objasniti izmjerene vrijednosti magnetskih

momenata po atomu u nekim feromagnetskim materijalima, posebice u feromagnetskim metalima. *Weissova* teorija predviđa da magnetski dipolni moment ima jednaku vrijednost i u feromagnetskoj i u paramagnetskoj fazi, što eksperimentalno nije slučaj. Također, ne zna objasniti zašto vrijednosti nekih magnetskih momenata ne odgovaraju cjelobrojnom broju elektrona. Za objašnjenje tih podataka potrebno je upotrijebiti teoriju vrpce jer mehanizam zaslužan za stvaranje magnetizma u feromagnetskim metalima jest energija izmjene. Hoće li sustav preferirati paralelno uređenje spinova (koje minimizira energiju izmjene) ovisi o tome hoće li energijski trošak promoviranja elektrona u više energijsko stanje biti manje od dobitka u rezultirajućem smanjenju energije izmjene. Uvjeti za to su ispunjeni kada nepopunjena ljuska ima veliku gustoću stanja oko *Fermijeve* energije. Rezultantna struktura vrpce tada ima izgled sličan *Paulijevom* paramagnetu s energijom izmjene u funkciji vanjskog magnetskog polja.^[7, 9]

2.2.2.4. Histereza

Magnetizacijska krivulja, $\vec{M}(\vec{H})$, koja opisuje petlju histereze, jest općepoznato tipično obilježje feromagnetizma. Odnos nije linearan, štoviše, susceptibilnost osim o polju sada ovisi i o prethodnom postupanju s uzorkom i više ne reflektira intrisična svojstva promatranog materijala. Povećavanjem vanjskog polja magnetizacija postupno doseže maksimalnu vrijednost, \vec{M}_S . *Saturacijska magnetizacija* jest intrisično svojstvo i ovisi samo o sastavu (vrsti) feromagneta. Reduciravši polje \vec{H} natrag na nulu, magnetizacija se smanji na konačnu vrijednost, $\vec{M}_r \neq 0$. Ova *remanentna magnetizacija* ovisi i o preparaciji uzorka i njegovoj termodinamičkoj prošlosti. Daljnje smanjivanje magnetizacije traži primjenu kontra orijentiranog polja. Vrijednost \vec{H} za koju magnetizacija nanovo iščezava naziva se *koercitivno polje*, \vec{H}_C . Feromagnetni s velikim koercitivnim poljem nazivaju se tvrdima, a oni koji se lako magnetiziraju i demagnetiziraju mekima. \vec{H}_C nije intrisično svojstvo (ovisi i o brzini promjene polja, te mikro- i nanostrukтури). Iako su \vec{H}_C i \vec{M}_r povezani, radi se o različitim svojstvima.^[7]

2.2.2.5. Magnetske domene

Feromagnet ohlađen s $T > T_C$ na $T < T_C$ (pri $\vec{H} = 0$) rijetko pruža dokaz o velikoj spontanoj magnetizaciji. Domene saturirane magnetizacije, na koje se feromagnetski sustav podijeli, usklađuju međusobnu magnetsku orijentaciju, veličinu i oblik kako bi feromagnetski

materijal minimizirao svoju ukupnu magnetsku energiju rezultirajući, u ovakvom slučaju, demagnetiziranim stanjem. Energija izmjene favorizira stanje paralelne orijentacije magnetskih momenata koje, kreiravši (*demagnetizirajuće*) polje smjera suprotnoga vlastitome momentu, sustavu povećava magnetostatsku energiju. Materijal odgovara dijeljenjem u domene. Sustav reducira ili se čak u potpunosti rješava vanjskog demagnetizirajućeg polja raspodjeljujući orijentacije domena tako da formiraju zatvorenu magnetsku petlju koja zadržava tok magnetskoga polja u materijalu. Momenti domena preferiraju će orijentaciju tzv. *lakah* smjerova minimizirajući time magnetokristalnu energiju. Magnetostruktivna energija, zbog koje se domene izdužuju ili skraćuju u smjeru magnetizacije, utjecat će dodatno na volumen domena. Stvaranje domena dolazi uz cijenu: domenski zidovi. Najčešći je zadatak domenskih zidova energijski povoljno izvesti prijelaz među susjednim domenama s razlikom u smjerovima magnetizacije od 180° ili 90° . To je moguće u prvom slučaju zakretanjem kroz više kristalnih ravnina oko osi okomite na granicu, a u drugom uspostavljanjem ravnine zida s kutom od 45° prema objema.

Osim feromagnetita domensku strukturu imaju i druge uređene strukture; npr. antiferomagnetiti, feroelektrici, antiferoelektrici, feroelastici i supravodiči.

Nemagnetizirano stanje najčešća je ishodišna točka histereze. Primjenom vanjskog polja počinje rast domena smjera magnetizacije najbližeg onome polja. Taj rast na račun drugih domena događa se pomicanjem domenskih zidova. Ovaj rast je reverzibilan do trenutka dok zid u svom gibanju ne naiđe na kristalne nesavršenosti. Sjecište domenskog zida s defektom je lokalni energijski minimum i potrebno je da polje naraste na jakost koja odgovara koercitivnoj sili da se napredujuća fronta oslobodi utjecaja defekta. Kad cijeli uzorak postane jedinstvena domena posjeduje orijentaciju magnetizacije u smjeru lake osi. Daljnje povećanje magnetizacije moguće je samo rotacijom magnetskih dipola u smjer polja. Kristali s jakom magnetokristalnom anizotropijom zahtijevat će jaka polja da dosegnu saturaciju. Popuštanjem magnetskog polja dipoli se reverzibilno vraćaju u smjer lake osi. Jer nema mogućnost nadvladati energetske barijere vezane za kristalne nesavršenosti, demagnetizacija koju provodi demagnetizirajuće polje nije potpuna. Tek dodatno koercitivno polje vratit će magnetizaciju na nultu vrijednost.^[7]

2.2.3. *Antiferomagnetizam*

Antiferomagnetsko uređenje je fenomen koji se ostvaruje u kristalima koji posjeduju ione spinova jednakih magnituda uređenih u konfiguracije alternirajućih orijentacija. U

odsutnosti vanjskog polja neto magnetizacija ovih materijala jest nula, kako ispod tako i iznad *Néelove* temperature, tj. temperature uređenja. Susceptibilnost je također u cijelom rasponu temperatura mala i pozitivna. Iznad kritične temperature temperaturna ovisnost susceptibilnosti slična je onoj paramagneta, a razlika prema feromagnetima je u izostanku divergencije na temperaturi faznog prijelaza T_N . Nakon dosegnutog (konačnog) maksimuma na T_N susceptibilnost u uređenoj fazi općenito otprilike linearno pada prema nižim temperaturama.

Kako je lokaliziranost magnetskih momenata u većini antiferomagnetskim materijala ispunjena, prikladno je i ovdje primijeniti *Weissov* teoriju. Antiferomagnetski kristal moguće je tretirati kao spoj dviju prožimajućih podrešetki feromagnetskog uređenja, identičnih u svemu osim u orijentaciji spinova iona. Neka su atomi jedne rešetke označeni s A , druge s B . Ako pretpostavimo da su važne jedino interakcije među prvim susjedima, tj. između $A - B$ atoma i ignoriramo $A - A$ i $B - B$ interakcije, ostajemo s dva *Weissova* molekulska polja. Polje koje djeluje na podrešetku A je proporcionalno i suprotnog smjera od magnetizacije podrešetke B : $\vec{H}_W^A = -\gamma\vec{M}_B$ te analogno, polje koje djeluje na podrešetku B je: $\vec{H}_W^B = -\gamma\vec{M}_A$ ($\gamma > 0$).^[7, 9]

Pri temperaturama iznad T_N materijal se nalazi u paramagnetskoj fazi. Korigirajući *Curiev* zakon *Weissov*im molekulskim poljima

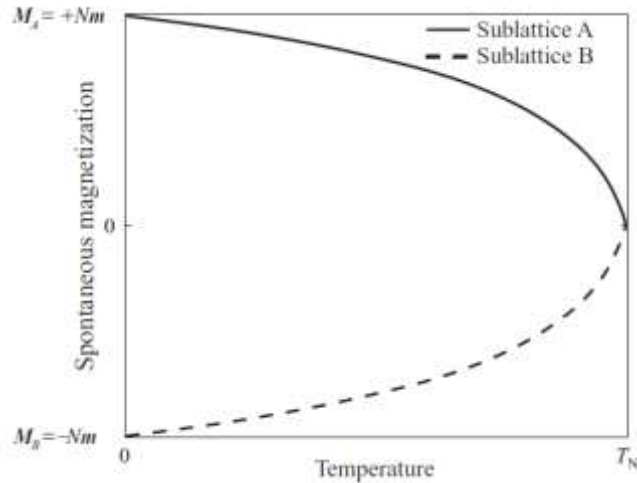
$$\frac{\vec{M}_A}{\vec{H} - \gamma\vec{M}_B} = \frac{\vec{M}_B}{\vec{H} - \gamma\vec{M}_A} = \frac{C'}{T}$$

temperaturna ovisnost susceptibilnosti

$$\chi = \frac{\vec{M}_A + \vec{M}_B}{\vec{H}} = \frac{2C'}{T + C'\gamma} = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C'}{T - (-\theta)}$$

slijedi *Curie-Weissov* zakon s negativnom vrijednošću $-\theta$, koja reflektira negativnost *Weissovog* polja koje nastoji orijentirati spinove antiparalelno. Specijalno, za $\vec{M}_A = -\vec{M}_B$ pri $\vec{H} = 0$ na $T = T_N$ teorija predviđa jednakost θ i *Néelove* temperature. Eksperimentalne vrijednosti $\frac{\theta}{T_N}$ ipak često značajno odstupaju od očekivane jedinice. Slaganje se može postići uključivanjem u račun interakcija s daljnjim susjedima.

Ispod *Néelove* temperature svaka se podrešetka (pri $\vec{H} = 0$) spontano magnetizira putem molekulskog polja generiranim onom drugom. Temperaturna ovisnost spontane magnetizacije, dobivena grafičkim rješavanjem, ima oblik kao na *Slici 2.1*. Na svakoj temperaturi ukupna magnetizacija je nula.



Slika 2.1: Spontana magnetizacija podrešetki A i B u antiferomagnetskim materialima ispod T_N .^[7]

Ovdje postoji ovisnost o smjeru u odgovoru antiferomagneta na vanjsko polje. Relativni smjer spontane magnetizacije prema vanjskom polju određuje ponašanje susceptibilnosti.

Kad je polje paralelno s magnetizacijom, povećava se magnetizacija jedne i smanjuje druge podrešetke, rezultirajući neto magnetizacijom različitom od nule. Funkcionalna ovisnost magnetizacije podrešetki o \vec{H} i T je ona *Brillouinove* funkcije. Za dovoljno male promjene u magnetizaciji dovoljno je zadržati se samo na prvom redu. Dobiva se temperaturno ponašanje susceptibilnosti oblika:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng^2\mu_B^2J(J+1)B'(J, \alpha_0)}{2kT + Ng^2\mu_B^2J(J+1)B'(J, \alpha_0)}$$

gdje je $B'(J, \alpha_0) = \left. \frac{\partial B(J, \alpha)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0}$ (α_0 odgovara spontanoj magnetizaciji svake podrešetke).

Na $T = 0 K$ susceptibilnost teži nuli jer su podrešetke savršeno antiparalelno poravnate. Odsutnost termalnih fluktuacija sprječava vanjsko polje da zakreće magnetske momente. Feromagnetski materijali ispod *Curieve* temperature slijede isti izraz za susceptibilnost. Promjena u magnetizaciji u usporedbi sa spontanom magnetizacijom feromagneta je zanemariva i detektabilna tek za vrlo jaka vanjska polja (prisilna magnetizacija).

Kad je polje okomito na magnetizaciju, ono zakreće magnetske momente. (Slika 2.2) Ravnotežni smjer magnetizacije nalazimo minimizacijom gustoće energije u prisutnosti polja^[9]:

$$u = \gamma \vec{M}_A \cdot \vec{M}_B - \vec{H}(\vec{M}_A + \vec{M}_B) \approx -\gamma M^2[1 - 2\varphi^2] - 2HM\varphi$$

gdje $|\vec{M}_A| = |\vec{M}_B| = M$ a φ kao na Slici 2.2. Traženje $\frac{du}{d\varphi} = 0$ daje $\varphi = \frac{H}{2\gamma M}$ i susceptibilnost

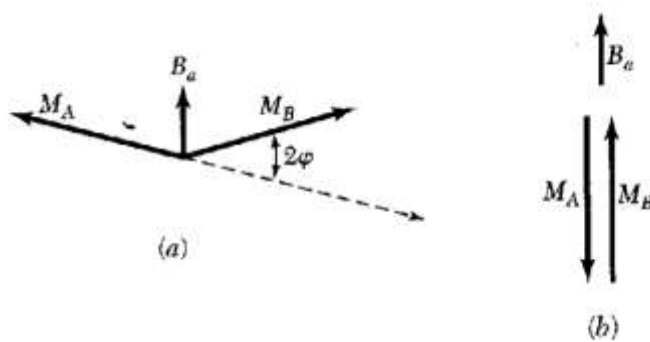
koja je konstantna ispod *Néelove* temperature:

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\gamma}$$

Najčešće promatramo praškaste i polikristalne uzorke koji nemaju preferirani kristalni smjer, pa se njihova susceptibilnost dobiva uprosječivanjem preko svih mogućih smjerova:

$$\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$$

Za sve temperature χ_{\parallel} je manji od χ_{\perp} tako uzorak preferira orijentaciju okomito na polje. Krivulja $\chi(T)$ također ovisi i o jakosti primijenjenog polja. Zbog magnetske anizotropnosti koja drži orijentaciju spinova duž preferiranih osi, potrebna su veća polja da ih se od njih otrgne.^[9]



Slika 2.2: Račun (a) okomite i (b) paralelne susceptibilnosti na 0 K u aproksimaciji srednjeg polja.^[9]

2.2.3.1. Mehanizmi antiferomagnetskog uređenja

2.2.3.1.1. Superizmjena

Mehanizam superizmjene na djelu je u jednim od najčešćih antiferomagneta - magnetskim oksidima. Naizmjenice postavljeni, magnetski ioni s kisikovim [2 -] ionima tvore lance koji se protežu kroz kristal. Premda je veza među njima većinski ionska, energijski im je povoljno dodatno se do nekog stupnja i kovalentno povezati. Magnetski ioni dolaze u interakciju posredovanjem kisika koji donira po jedan elektron u prazne orbitale susjednih magnetskih iona. Jer su elektroni koje donira suprotnih spinova, susjedni magnetski ioni moraju suprotno orijentirati svoj spin kako bi (*Hundova*) pravila popunjavanja ljusaka bila zadovoljena.^[7]

2.2.3.1.2. Oscilacije spinske gustoće

Prijelazni metali *Cr* [krom] i *Mn* [mangan] svoje komplicirane antiferomagnetske strukture duguju složenom obliku svoje *Fermijeve* površine. Postojanje ravnih paralelnih ploha na dijelovima *Fermijeve* površine u vezi je s razvojem oscilatorne spinske gustoće valnog broja

koji odgovara razlici valnih brojeva pridruženih tim plohama. Kad je taj valni broj razmjeran udaljenosti među atomima, razvija se antiferomagnetsko uređenje. Neispunjenje tog uvjeta rezultira još kompliciranijim uređenjima spinskih valova.^[7]

2.2.3.1.3. *RKKY interakcija*

U metalima rijetkih zemalja i slitinama magnetskih iona u nemagnetskom metaličnom domaćinu, magnetski ioni su previše udaljeni da bi neposredno interagirali. Dugodosežna interakcija odvija se putem nemagnetske vodljivosti: magnetski ioni polariziraju okolne vodljive elektrone koji, budući da su delokalizirani, transferiraju polarizaciju prema udaljenim magnetskim ionima. Rezultantna interakcija među magnetskim ionima može biti kako antiferomagnetska, tako i feromagnetska, ovisno o međuionskoj udaljenosti.^[7]

2.3. *Konvencionalni feroelektrici*

Neki materijali koji se u visokotemperaturnoj fazi ponašaju kao obični dielektrici, kad su hlađeni bez prisustva električnog polja, ispod neke kritične temperature razvijaju spontanu električnu polarizaciju. Nazivaju se *feroelektricima* zbog izraženih karakteristika koja dijele s *feromagnetima*: na temperaturi ispod kritične, polarizacija tipičnog feroelektrika u odzivu na primijenjeno vanjsko električno polje, također, iscrtava petlju histereze; zbog domenske strukture makroskopska polarizacija feroelektrične faze može biti reducirana na nulu; spontana polarizacija feroelektrika smanjuje se povećanjem temperature do konačnog faznog prijelaza 2.reda u nepolarizirano, *paraelektrično* stanje na višim temperaturama, pri čemu trenutak prijelaza koincidira s divergencijom u statičkoj dielektričnoj permeabilnosti ϵ_r .

Mikroskopski mehanizmi su, naravno, različiti. I mnogi. Zajedničko im je uspostavljanje asimetrične raspodjele naboja (ionske, električne ili obiju) pri spuštanju na temperaturu ispod *Curiejeve*. Konvencionalni način uspostavljanja spontane polarizacije jest relativno pomicanje kationa prema anionima, koje rezultira promjenom geometrije rešetke i neto dipolnim električnim momentom jedinične ćelije. Za kategoriziranje tvari kao feroelektrika, uz necentrosimetrični raspored iona, traži se i mogućnost preokretanja polarizacije putem (eksperimentalno dostupnih) električnih polja.

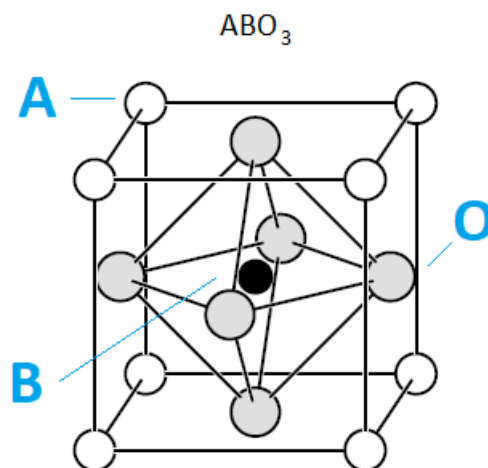
Tendenciju materijala prema feroelektričnoj nestabilnosti moguće je prepoznati u izrazu za energiju sustava. Perturbacijski razvoj enegije kao funkcije polarnih pomaka oko višesimetrijske strukture višetemperaturne faze, pokazuje da moguće sniženje u energiji

sustava ovisi o nadmetanju negativnog člana nad pozitivnim u drugom redu razvoja tj. o tzv. *Jahn-Tellerovom efektu drugog reda*:

$$E = E^{(0)} + \langle 0 | \mathcal{H}^{(1)} | 0 \rangle Q + \frac{1}{2} \left[\langle 0 | \mathcal{H}^{(2)} | 0 \rangle - 2 \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathcal{H}^{(1)} | n \rangle|^2}{E^{(n)} - E^{(0)}} \right] Q^2 + \dots$$

gdje je Q polarni pomak, $\mathcal{H}^{(i)}$ su članovi razvoja hamiltonijana, a $|0\rangle$ i $|n\rangle$ su osnovno i pobuđeno stanje neperturbiranog sustava s pripadnim energijama $E^{(0)}$ i $E^{(n)}$. Realizaciji feroelektrične faze pogodovat će da je pozitivan član koji opisuje kratkodosežnu odbojnu silu stvorenu između izmaknutih iona i elektrona zadržanih u visokosimetrijskoj konfiguraciji malen. Negativan član predstavlja relaksaciju elektronskog sistema koji na pomak iona odgovara formiranjem kovalentnih veza. Uvjet da negativan član ne iščezava jest da su osnovno i najniža pobuđena stanja različite parnosti, dok će bliskost energija tih stanja učiniti član velikim.

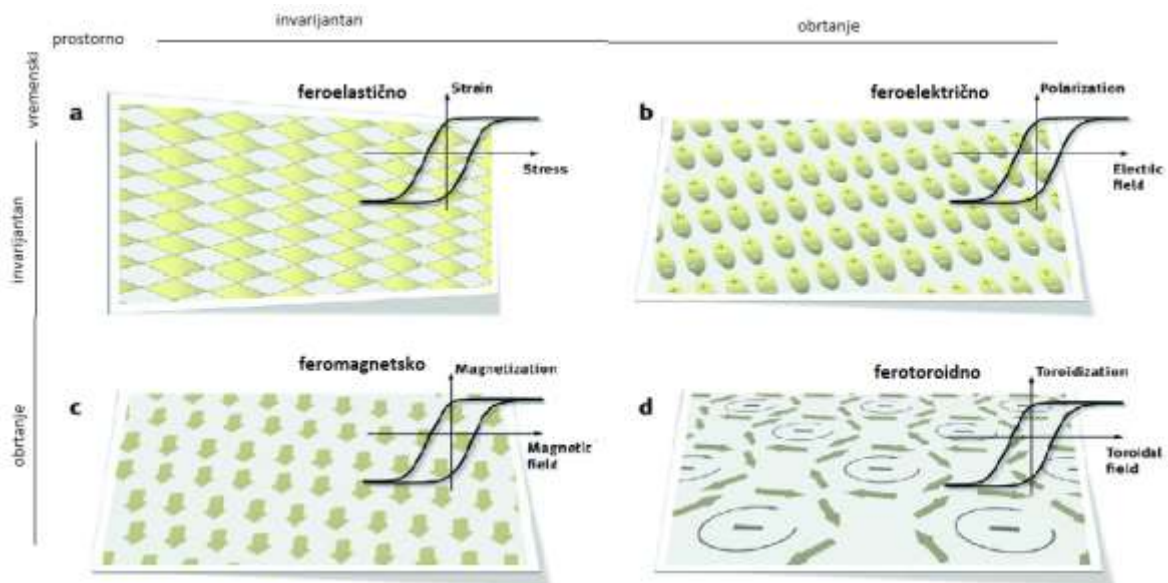
Danas najviše promatrani i korišteni feroelektrici su perovskitni oksidi, kemijske formule, ABO_3 , prototipne kubne strukture koju karakterizira mali kation B u centru oktaedra kisikovih aniona i veliki kationi A na uglovima jedinične ćelije (*Slika 2.3*). Ispod *Curieve* temperature doživljavaju strukturnu distorziju praćenu pomakom malog kationa iz centra, što generira električni dipolni moment. Relativno jednostavna struktura i mali broj atoma po jediničnoj ćeliji omogućio je detaljnije teorijske studije i rezultirao dobrim razumijevanjem osnova feroelektričnosti.^[2, 3]



Slika 2.3: Kubna perovskitna struktura.^[10]

2.4. Multiferoičnost

Pod multiferoicima podrazumjevaju se materijali koji istodobno ispoljavaju dva ili više primarnih feroičnih uređenja. Grupu primarnih feroika čine: feromagnetni, sa spontanom magnetizacijom čija se orijentacija može obrnuti primjenom vanjskog magnetskog polja; feroelektrici, sa spontanom električnom polarizacijom upravljivom električnim poljem; feroelastici, gdje se pravac pružanja spontane deformacije mijenja mehaničkim tlačenjem. Grupu zaokružuju (teorijski predloženi) ferotoroidnici sa spontanom uređenjem toroidalnih momenata što ih generiraju u prsten složeni spinovi pri čemu bi spontana toroidizacija trebala biti obrtljivo istodobnom primjenom ukriženog električnog i magnetskog polja. Njihovo dodavanje grupi je važno jer se time zaokružuju sve simetrijske transformacije sustava koje su moguće primjenom prostorne inverzije i vremenskog obrata. Slika 2.4.



Slika 2.4: Primarna feroična uređenja i načini transformacije uslijed prostorne inverzije i vremenskog obrata.^[1, 7]

Manje stroga definicija multiferoika ograničava se na istodobnost električnog i magnetskog uređenja tj. na magnetske feroelektrike. Zbog simetrijskih zahtjeva koje na kristal postavljaju uređene faze (slomljenu simetriju prostorne inverzije traži električna polarizacija, a slomljenu simetriju vremenskog obrata spinsko uređenje) mogućnost istodobne realizacije reducira se na 13 kristalografskih točkastih grupa: 1 , 2 , $2'$, m , m' , 3 ,

$3m'$, 4 , $4m'm'$, $m'm'2'$, $m'm'2'$, 6 , $6m'm'$. Kako taj uvjet nije i dovoljan na multiferičnost se rijetko nailazi u prirodi i istraživanje je više usmjereno na sintetske materijale. S obzirom na izvor i vezu koja postoji između električne polarizacije i spinskog uređenja multiferoici se općenito dijele u dvije skupine.

2.4.1. *Multiferoici tipa I*

'Starija' i brojnija grupa – tzv. multiferoici tipa I – obuhvaća materijale sa zasebnim izvorima dvaju uređenja, često kao rezultat aktivnosti različitih 'podsistema' materijala^[3]. Među uređenjima uglavnom postoji samo slaba veza. Karakterizira ih velika spontana polarizacija \vec{P} ($\sim 10 - 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) i kritične temperature prijelaza uređenih faza dosta iznad sobne temperature uz pojavljivanje feroelektričnog uređenja na temperaturi mnogo višoj od onog magnetskog. Pokazat će se da koegzistencija dvaju uređenja ovisi i o izboru mehanizma kojima se oni ostvaruju.

U perovskitnim strukturama *Slika 2.3*, u koju kristaliziraju mnogi feroelektrici i magnetski oksidi, izostaje nalaženje očekivane koegzistencije dvaju uređenja kad se ona ostvaruju putem *konvencionalnih mehanizama polarizacije i magnetizma*. Perovskitne strukture interesantne su jer zbog svoje jednostavnosti i malog broja atoma po jediničnoj ćeliji pružaju mogućnost uvida u osnovnu fiziku koja stoji iza spontanih uređenja. Konvencionalni feroelektrici u perovskitnim oksidima ostvaruju polarizaciju decentriranjem iona prijelaznog metala na položaju 'B' s (formalnom) konfiguracijom d^0 (tj. s praznom vanjskom ljuskom) dok je njena djelomična popunjenost, d^n , uvjet za realiziranje (konvencionalnog) magnetizma. Uzrok ovog tzv. problema d^0 vs. d^n nije do kraja razjašnjen, no kako stabilizaciju distorzirane strukture određuje samo relativna veličina članova *Jahn-Tellerovog* efekta drugog reda, nije nemoguće nastupanje uvjeta u kojima je magnetskome d^n ionu ipak povoljno izmaknuti se iz centralne pozicije.

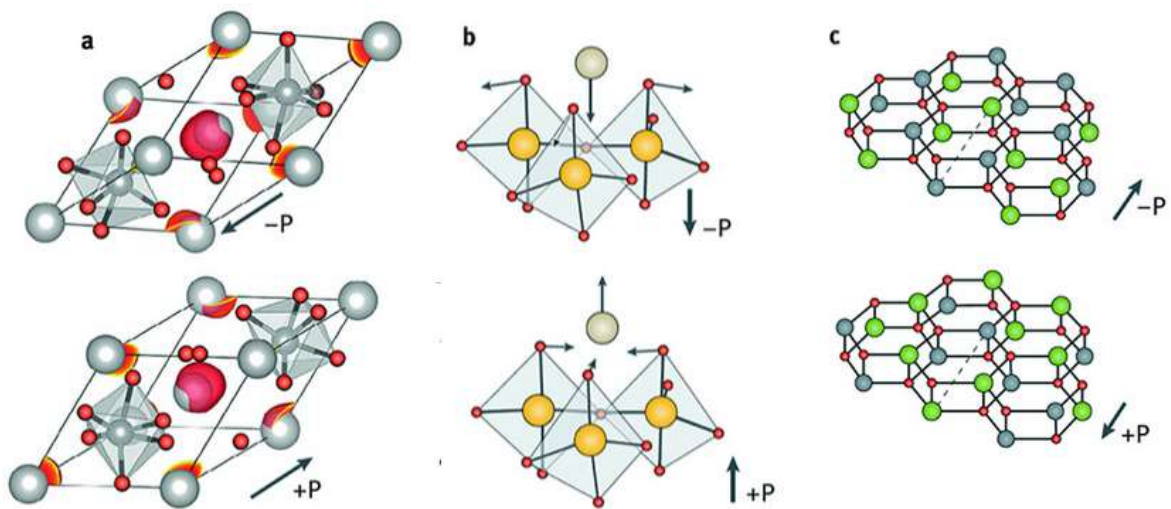
Alternativu predstavlja popunjavanje položaja 'B' kationima rijetkih zemalja s duboko položenom 'magnetskom' ljuskom f^n , no jako niske temperature njihovih magnetskih prijelaza otežavaju njihovo opsežnije proučavanje i moguću kasniju primjenu.

Multiferoičnost je u najvećem broju slučajeva postignuta nekim alternativnim mehanizmom feroelektričnosti. Perovskitni oksidi i njima slične strukture multiferoičnost često zahvaljuju kationima na položajima 'A', polariziranim svojim *slobodnim elektronskim parom* (*Slika 2.5 a*), a uz zadržavanje iona prijelaznih metala (d^n) na poziciji 'B'. Slobodni elektronski parovi, koji ne sudjeluju u kemijskim vezama, uz određenu primjesu kisikovih p

– orbitala uređuju se u jednom smjeru. Poznati primjer toga je opsežno proučavani spoj BiFeO_3 ($T_{\text{FE}} \sim 1100\text{K}$ uz $P \sim 90\mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $T_{\text{N}} \sim 643\text{K}$) s polariziranim ionom Bi^{3+} .

Još jedan mehanizam koji može voditi na feroelektričnost jest *nabojno uređenje* (Slika 2.5 c) iona prijelaznih metala različitih naboja, bilo da se radi o kombiniranju različitih elemenata ili istom elementu koji dolazi s različitim valencijama (npr. Fe^{+2} i Fe^{+3}). Feroelektričnost se u tim slučajevima može ostvariti samo ako uređenje prati nejednakost veza i neekvivalentnost nabojnih položaja. Neki od primjera su perovskitni manganiti (PrCaMnO_3), magnetit Fe_3O_4 , kvazijednodimenzionalni organski spojevi i frustrirani sistemi poput LuFe_2O_4 ^[3].

Geometrijski inducirana feroelektričnost (Slika 2.5 b), specifični tip decentriranja koje se ne oslanja na formaciju kovalentnih veza, i stoga kompatibilan s magnetizmom, još je jedan način ostvarivanja multiferoičnosti. U ovom slučaju je feroelektrični prijelaz iniciran rotacijskom nestabilnošću BO_5 poliedara. Gušće slaganje koje je time omogućeno rezultira pomakom kisikovih iona prema kationima 'A'. Ovaj mehanizam traži odsutnost trodimenzionalne povezanosti poliedara. U ovu klasu spadaju slojeviti antiferomagnetski feroelektrik YMnO_3 ($T_{\text{FE}} \sim 914\text{K}$ s $P \sim 6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $T_{\text{N}} \sim 76\text{K}$) i BaNiF_4 .^[7, 3, 4]



Slika 2.5: Mehhanizmi FE uređenja: (a) mehanizam usamljenog para. (b) geometrijska FE. (c) nabojno uređenje.^[1]

2.4.2. *Multiferoici tipa II*

Grupu novije otkrivenih materijala – multiferoici tipa II – čine materijali koji posjeduju jaku vezu između električnog i magnetskog uređenja što je posljedica njihove međuovjetovanosti. Feroelektričnost se u ovim materijalima pojavljuje samo u magnetski uređenom stanju: uspostavlja se na istoj temperaturi zajedno s magnetskim uređenjem koje ju inducira^[3]. Polarizacija je u ovim materijalima obično puno manja ($\sim 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Većina tako inducirane feroelektričnosti u sprezi je s određenim tipom *spiralnog magnetskog uređenja* – najčešće spinskom cikloidom, koje ne posjeduje inverzijsku simetriju. Sam mikroskopski mehanizam polarizacije povezan je sa spin-orbit interakcijom. Veza polarizacije i spinskog uređenja (u kristalima kubne i tetragonske simetrije) ima oblik:

$$\vec{P} \sim \vec{r}_{ij} \times [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \sim [\vec{Q} \times \vec{e}]$$

gdje je \vec{r}_{ij} vektor koji povezuje susjedne spinove \vec{S}_i i \vec{S}_j , \vec{Q} je valni vektor spirale, a $\vec{e} \sim [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$ je os spinske rotacije. Izraz također objašnjava mehanizam kojim vanjsko magnetsko polje primijenjeno u određenom smjeru izaziva skok u orijentaciji polarizacije materijala. U kristalima drugačijih simetrija ovaj odnos nužno ne vrijedi te i slučajevi gdje je $\vec{e} \parallel \vec{Q}$ mogu rezultirati neiščezavajućom polarizacijom. Kako je spiralno magnetsko uređenje često odgovor na magnetsku frustraciju u sistemu, izolatorski frustrirani materijali često su 'domaćini' ovom tipu multiferoičnosti. Prototipni primjer multiferoika s magnetski izazvanom (tzv. nepravom) feroelektričnosti jest perovskit $TbMnO_3$ [$T_{N1} = 41$ K, magnetsko uređenje: sinusoidalni val spinske gustoće, $\vec{P} = 0$; $T_{N2} = 28$ K, magnetsko uređenje: spinska cikloida, $\vec{P} \neq 0$].^[3]

Ali multiferoičnost se pojavljuje i u slučaju *kolinearnih magnetskih struktura* gdje iza realizacije feroelektričnosti ne stoji (nužno) spin-orbit interakcija. Da bi materijali ispoljili feroelektričnost, nužno je da se u obrascu njihovog spinskog uređenja, priroda magnetskog vezanja mijenja s atomskim položajima, jer će tada razliku u interakciji izmjene feromagnetskih i antiferomagnetskih parova pratiti različita duljina ili distorzija veza. Alternacija naboja povrh nejednakog vezanja stvorit će volumnu raspodjelu lokalnih električnih dipola i neiščezavajuću polarizaciju. Kad se na temperaturama iznad prijelaza udaljenosti među ionima izjednače, uspostavlja se (prostorna) inverzijska simetrija kristala i gubi makroskopska polarizacija. Kod distorziranih veza polarizirajući efekt može se postići i s (u magnetskom i električnom smislu) identičnim ionima. Primjer su perovskiti rijetkih zemalja, $RMnO_3$ (R je mali ion rijetkih zemalja), gdje interakcija izmjene uzrokuje pomak

kisikovih iona okomito na ravninu magnetski uređenih iona mangana, što rezultira generiranjem polarizacije u smjeru tog pomaka.

U frustriranim magnetima opažena je i polarizacija koja se ne oslanja na relativne ionske položaje, već se nekim oblicima korelacija lokalne grupe spinova pridružuje i električni dipolni moment; tzv. elektronska polarizacija.^[3]

2.4.3. Kompozitni multiferoici

Dok su gore opisani materijali jedinstvene (homogene) multiferoične faze zahvalniji i važni u smislu proučavanja novih i temeljnih fizikalnih odnosa, jednako je aktivno i područje istraživanja i kreiranja kompozitnih multiferoika. Magnetski se materijali kombiniraju s feroelektričnima najčešće u formi višeslojne organizacije ili samoorganiziranih nanostrukture. Veza među magnetskim i feroelektričnim podsistemima obično se ostvaruje kroz naprezanje tj. koriste se magnetski sistemi s jakim magnetostrikcijom i feroelektrici s visokim piezoelektričnim koeficijentima. Jedno od postignuća u ovom području jest kreacija minijaturnih magnetskih senzora čija osjetljivost nadmašuje i onu SQUIDA.^[2]

2.4.4. Magnetoelektrični efekt

Magnetoelektrični efekt, tj. pojavljivanje inducirane magnetizacije \vec{M} pri izlaganju materijala polju \vec{E} i obratno, pojava električne polarizacije \vec{P} kao odgovor na prisustvo vanjskog magnetskog polja \vec{B} , indikator je postojanja jakog vezanja između magnetskih i električnih stupnjeva slobode u nekom materijalu i mimo spontano uređenih faza. U Landauovoj teoriji, termodinamički potencijal magnetoelektričnog sustava (u slučaju jedinstvene faze) ima oblik:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$

gdje je F slobodna energija i F_0 njeno osnovno stanje, P_i^S i M_i^S komponente spontane polarizacije i magnetizacije, ϵ_{ij} i μ_{ij} tenzori drugog reda električne i magnetske susceptibilnosti, a β_{ijk} i γ_{ijk} tenzori trećeg reda. Linearni magnetoelektrični efekt predstavlja prvi red odgovora sustava i definiran je članom koji je linearan i u magnetskom i u električnom polju, $-\alpha_{ij} E_i H_j$:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j$$

$$M_i = \alpha_{ji} E_j$$

gdje je α_{ij} magnetoelektrični tenzor drugog reda. Invarijantnost slobodne energije traži da α_{ij} bude neparan na prostornu, odnosno, vremensku inverziju i paran na produkt tih operacija. Samo će u grupi materijala s magnetskim uređenjem (kako bi se uklonila simetrija vremenskog obrata) i bez centra inverzije (tj. bez simetrije prostornog obrata) simetrijski zahtjevi na magnetoelektrični tenzor dozvoljavati $\alpha_{ij} \neq 0$. Iz toga proizlazi da svi magnetski feroelektrici posjeduju magnetoelektrični odgovor. Posjedovanje nedijagonalnih elemenata ($\alpha_{ij} \neq 0$ za $i \neq j$) bit će obilježje ferotoroidika.

Magnituda svih elemenata magnetoelektričnog tenzora su ograničene odgovarajućim vrijednostima magnetske i električne susceptibilnosti materijala, χ^m i χ^e , na način:

$$\alpha_{ij} \leq \sqrt{\chi_{ii}^m \chi_{jj}^e}$$

To predstavlja ozbiljno ograničenje na magnitudu linearnog magnetoelektričnog odgovora u sistemima jedinstvene faze jer je simultano pojavljivanje velike permeabilnosti i permitivnosti kemijski kontraindicirano.

Na mikroskopskoj razini, detalji mehanizma koji vode na linearni magnetoelektrični odgovor još se trebaju razjasniti i vrlo vjerojatno se razlikuju od materijala do materijala. Općenito će električno polje djelovati na dva načina: promijenit će relativne položaje kationa i aniona te modificirati valnu funkciju elektrona. Oboje će zajedno rezultirati promjenom u magnetskoj interakciji prvenstveno posredstvom spin-orbit vezanja.

Nelinearni magnetoelektrični odgovor se istražuje u mnogim multiferoičnim materijalima u području reorijentacije magnetskih domena putem reorijentacije polarizacijskih domena vanjskim električnim poljem. Dok su jednofazni sistemi osuđeni na mali efekt koji je teško eksperimentalno istraživati, u kompozitnim materijalima postignuti su, i praktično iskoristivi, ogromni magnetoelektrični odgovori.^[7, 2]

3 Oksidni spoj $YMnO_3$

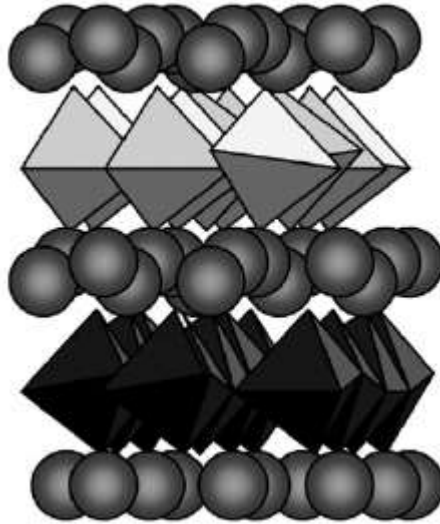
3.1. $YMnO_3$

$YMnO_3$ proučava se kao dio grupe manganatnih oksida rijetkih zemalja, $RMnO_3$, $R = \{La - Lu, Sc, Y, In\}$. Ova grupa, kroz koju se kristali različito realiziraju usprkos sličnoj kemijskoj formuli, opsežno se proučava u smislu koegzistencije feroelektričnog i magnetskog uređenja^[13]. $RMnO_3$, gdje je R velikog ionskog radijusa, $R = \{La - Tb\}$, kristaliziraju u perovskitnoj ortorombskoj simetriji s prostornom grupom $Pbnm$. Za ione s malim ionskim radijusom, $R = \{Dy - Lu, Sc, Y, In\}$ takvo slaganje često nije i najstabilnije te formiraju heksagonsku perovskitnu strukturu. I dok se magnetsko uređenje pojavljuje u oba tipa manganata, ono feroelektrično se pojavljuje samo u heksagonskom^[4, 11, 12]. Na visokim temperaturama heksagonski manganati su paraelektrični s centrosimetričnom prostornom grupom $P6_3/mmc$ te na temperaturi oko 1000 K doživljavaju prijelaz u feroelektričnu fazu necentrosimetrične strukture s prostornom grupom $P6_3cm$. Tek na nižim temperaturama, oko 100 K, neovisno nastupa spontano magnetsko uređenje u obliku nekolinearnog antiferomagnetskog slaganja.

$YMnO_3$ je vjerojatno najispitivaniji član ove grupe, s jasno izraženom magnetoelektričnom interakcijom i prototip nepravog feromagnetika, gdje električna polarizacija nije primarni parametar uređenja. Heksagonski $YMnO_3$ je specijalno pogodan za detaljnije istraživanje fizike multiferoika jer, osim što je heksagonska kristalna struktura prilično simetrična, odsutnost perturbacije u vidu magnetskih momenata elektrona f -ljuske rijetkih zemalja omogućava direktniji uvid u prirodu magnetskog uređenja.^[13, 4]

3.1.1. **Strukturna i feroelektrična svojstva**

Strukturu heksagonskog $YMnO_3$ (*Slika 3.1, Slika 3.2*) čine naizmjenični slojevi trigonskih bipiramida MnO_5 koji međusobno dijele kutni kisikov ion u središnjoj ravnini poliedra, te slojeva iona Y^{3+} smještenih u intersticijske položaje 7-erostruke simetrije. Ovi ravninski slojevi Y^{3+} iona razdvajaju gusto pakirane ravnine kisika tvorene vršnim ionima bipiramida, koje su u gustom slaganju ABCACB...^[2] Ova idealna visokotemperaturna paraelektrična struktura sastoji se od dviju formulskih jedinica po jediničnoj ćeliji (*Slika 3.2 a*).



Slika 3.1: Shematski prikaz kristalne strukture feroelektrične faze YMnO_3 .^[2]

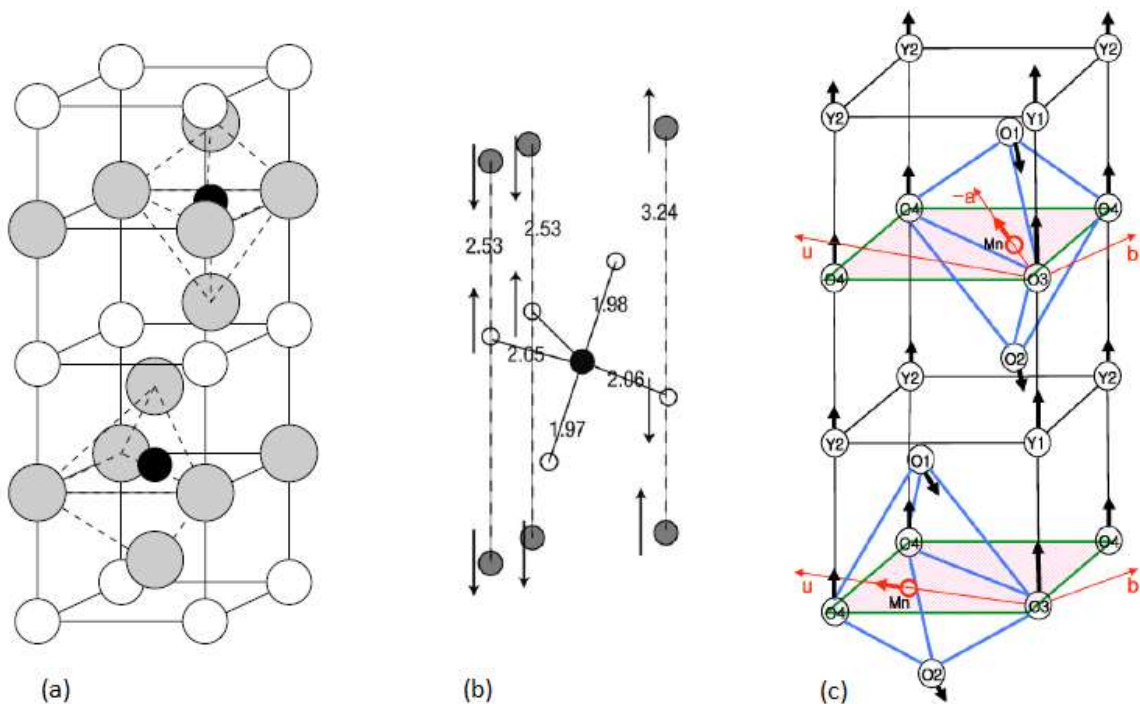
Strukturni prijelaz iz visokotemperaturnog centrosimetričnog, paraelektričnog uređenja ($P6_3/mmc$) u feroelektrično ($P6_3cm$), kroz koji YMnO_3 prolazi na $T_C \approx 1250 \text{ K}$, karakterizira gubitak ravnine zrcalne simetrije okomite na c -os kao posljedicu nagiba bipiramida^[2], kojeg prate vertikalni pomaci Y^{3+} iona. Ioni Mn^{3+} koji se nalaze u središtu MnO_5 poliedara formiraju sloj trokutaste rešetke unutar ab ravnine. Zato što se poliedri MnO_5 podrešetke složene duž c -osi naginju prema svom zajedničkom kisikovom ionu u središtu, inducira se trimerizacija u svakom triangularnom sloju sačinjenom ionima Mn^{3+} . Ramanska i infracrvena spektroskopija visokotemperaturne paraelektrične i niskotemperaturne faze pokazuju samo uske vrpce u feroelektričnoj fazi zbog necentrosimetričnosti, što sugerira da su razlike između tih dviju strukturnih faza male.^[4] Jedinčna ćelija distorzirane heksagonske strukture sastoji se od šest formulskih jedinica YMnO_3 , s parametrima rešetke $a = 6,13 \text{ \AA}$ i $c = 11,40 \text{ \AA}$ ($T < 300 \text{ K}$).^[11, 12]

Naginjanje MnO_5 bipiramida rezultira kraćom c -osi i pomakom vršnih kisikovih iona prema dvjema $\text{Y} - \text{O}_P$ vezama (O_P , ion kisika iz bazne ravnine), na što Y odgovara vertikalnim odmakom kako bi zadržao jednaku udaljenost od vršnog, O_T , iona. Kao rezultat jedna od dviju $\text{Y} - \text{O}_P$ veza (O_P , kisik iz baze) ($\approx 2.8 \text{ \AA}$) se skraćuje ($\approx 2.3 \text{ \AA}$), a druga produžava ($\approx 3.4 \text{ \AA}$). Gubitak ujednačenosti veza Y^{3+} iona s ionima kisika rezultira neto električnom polarizacijom usmjerenom duž c -osi^[14]. Vrijednost spontane polarizacije je $P \approx 5,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (pri $T \approx 300 \text{ K}$)^[11, 10]. (Slika 3.2 b) Premda su ovi $\text{Y} - \text{O}_P$ pomaci značajno veći od pomaka iona na B -položajima u slučajevima konvencionalnih feroelektrika, njima inducirana električna polarizacija je mnogo manja.^[2]

Pažljive strukturne analize pokazale su da Mn^{3+} ioni ostaju vrlo blizu centru bipiramida i nisu instrument feroelektričnosti. Zbog peterostruke koordinacije kristalnog polja u centru piramida, na položajima Mn^{3+} iona, spektar energetskih nivoa za Mn^{3+} sastoji se od dva dubleta e_{1g} , e_{2g} i jednog singleta a_{1g} više energije. Četiri manganova elektrona ($3d^4$) popunjavaju dva niža dubleta ne ostavljajući prostora za orbitalnu degeneraciju, a time ni za *Jahn-Teller* ponašanje.^[2]

Općenito je prihvaćeno da se trimerizacija i polarizacija pojavljuju istodobno: skokom iz $P6_3/mmc$ na $P6_3cm$ na 1250K; i to s feroelektričnošću kao nusproduktom strukturnog prijelaza. Međutim, mehanizmi ove distorzije ostaju nejasni i točna priroda feroelektričnog prijelaza je i dalje predmet debate.

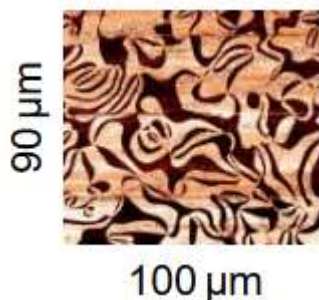
Mjerenja neutronske difrakcije visoke rezolucije osim što pokazuju na 1250 K prijelaz s promjenom simetrija ($P6_3/mmc$ u $P6_3cm$), pri $T \approx 920$ K pokazuju izosimetrijski fazni prijelaz ($P6_3cm$ u $P6_3cm$) koji prati oštar pad polarizacije. Nagađa se da porijeklo druge anomalije leži u zaostalom lomljenju simetrije trimerizacijskog parametra uređenja.^[15]



Slika 3.2: Heksagonska perovskitna struktura $YMnO_3$: (a) elementarna ćelija visokotemperaturne PE faze ($P6_3/mmc$)^[10]. (b) strukturni pomaci na prijelazu PE ($P6_3/mmc$) – FE ($P6_3cm$), $T_{FE} \approx 1250K$ ^[2]. (c) strukturni pomaci na prijelazu PM ($P6_3cm$)– AFM ($P6_3cm$), $T_N \approx 74 K$.^[12]

3.1.1.1. Feroelektrične domene

Pomoću transmisivne elektronske mikroskopije visoke rezolucije (*TEM*) na monokristalima YMnO_3 otkriven je upadljiv obrazac feroelektričnih domena: u formaciji šest kružnih sektora oko zajedničkog središta 'izvire' 6 vrsta antifaznih domena (šest puta se mijenja smjer polarizacije za ophod punog kruga) koje se u različitom stupnju ovijaju oko centralne točke. (Slika 3.3) Te jezgre vrtloženja, koje se razvijaju na visokotemperaturnom strukturnom prijelazu, predstavljaju topološke defekte. Izloženost ovakve organizacije čak i jakim električnim poljima vodi samo na varijaciju veličine domena pokazujući se nemoćnom potpuno iskorijeniti (neželjene) domene i proizvesti jednodomensko stanje. Ovi nalazi su potvrđeni i vodljivom mikroskopijom atomske sile (*cAFM*) i sugeriraju mogućnost novog načina objašnjenja geometrijske feroelektrične prirode u monokristalnim uzorcima YMnO_3 . [14, 16]



Slika 3.3: Slika tipičnog domenskog uzorka dobivena mikroskopijom sile piezo-odgovora (PFM) žarenog monokristala YMnO_3 .^[16]

Također, vodljivom mikroskopijom atomske sile (*cAFM*) je otkriveno da je vodljivost feroelektričnih domenskih zidova uvijek ili pojačana ili potisnuta u usporedbi sa samom domenom, a na što utječe orijentacija polarizacije u susjednim domenama. Ispitivanja putem dielektrične spektroskopije na monokristalima potvrđuju intrisičnost svojstva vodljivosti feroelektričnih domenskih zidova. Kako domenski zidovi mogu lako biti ugađani vanjskim poljima, to otvara mogućnost da u primjeni upravo domenski zidovi, a ne same domene, budu aktivni elementi mikroelektroničkih uređaja. Tome dodatno pogoduje i robusnost domenskih zidova u heksagonskim manganatima i postojanost sučelja kad su prikvačene za jezgru vira.^[16]

3.1.2. Magnetska svojstva i vezanje

Na *Néelovoj* temperaturi $T_N \sim 74 \text{ K}$ ^[17, 14], značajno ispod temperature feroelektričnog prijelaza, YMnO_3 ispoljava *A*-tip antiferomagnetskog uređenja s nekolinearnim spinovima Mn^{3+} ($S = 2, 3d^4$) u trokutnom razmješčaju s kutom od 120° među susjednim magnetskim

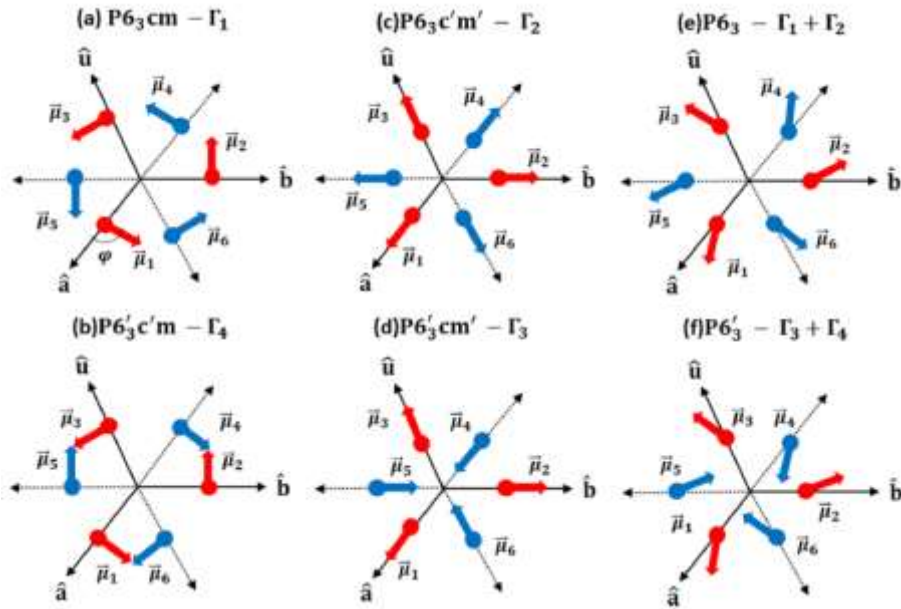
momentima i vektorom propagacije $\vec{k} = 0$. Kooperativno nagibanje triju bipiramida MnO_5 prema zajedničkom centralnom kisiku stvara trimerizaciju iona Mn^{3+} , koja je zaslužna za uspostavljanje frustrirane geometrijske spinske antiferomagnetske interakcije. Anizotropija lake ravnine ograničava momente strogo u ab -ravnini kojom dominira jaka unutarravninska antiferomagnetska interakcija superizmjene, dok je međuravninska izmjena, koja stabilizira trodimenzionalnost magnetske strukture, dva reda veličine niža.^[14,2]

Postojanje magnetskog prijelaza teško je opaziti iz oblika temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti $\chi(T)$. Na temperaturi prijelaza postoji tek vrlo slabo izražena anomalija, koja je potvrđena kroz temperaturno ponašanje $d\chi(T)/dT$. Položaj jasno izražene anomalije u $d\chi(T)/dT$ koristi se za definiciju točke prijelaza i u slaganju je s rezultatima dobivenim komplementarnim metodama poput neutronske difrakcije, mjerenjima specifične topline te *Mössbauerovim* eksperimentima. Vrijednosti magnetske susceptibilnosti su niske te na temperaturama iznad ~ 100 K pokazuje paramagnetsko *Curie – Weiss* ponašanje s *Curievom* temperaturom $\theta \approx 510$ K ($\theta \approx 700$ K u slučaju monokristala) koja indicira vrlo jaku antiferomagnetsku interakciju između spinova Mn^{3+} . Veliki omjer $\frac{\theta}{T_N}$ potvrđuje prisutnost značajne geometrijske frustracije. Vrijednost uređenog magnetskog momenta izmjerena na $T = 10$ K jest $\mu = 2.9 \mu_B$, što je mnogo niže od ionske vrijednosti $4 \mu_B$. Vjeruje se da razlozi redukcije vrijednosti leže u kombiniranom efektu geometrijski frustrirane trokutaste mreže Mn i snažnoj dvodimenzionalnosti magnetskog reda.^[13, 11, 12, 28]

3.1.2.1. Simetrija magnetskog uređenja

Usprkos brojnim studijama izrađenima u smjeru točnog uređenja Mn momenata, egzaktno osnovno stanje h - $YMnO_3$ je i dalje predmet debate. U eksperimentima *Braggove* difrakcije, na koja se oslanjaju strukturna istraživanja, magnetske refleksije koincidiraju s refleksijama strukturnog porijekla (postoji samo nekoliko položaja magnetskih refleksija na mjestima gdje strukturne refleksije nisu dozvoljene) kako u slučaju neutronske tako i u slučaju *Thomsonovog* raspršenja. Preklapanje vodi na postojanje korelacije magnetskih i strukturnih parametara, ali nerazlučivost ostavlja višestruke mogućnosti obrasca spinskog uređenja. Osnovna poteškoća eksperimentalnog načina rješavanja ovog problema jest u homometričnosti magnetskih konfiguracija. Prema simetrijskim argumentima i eksperimentalnim uvidima Mn – podrešeci stoji na raspolaganju 6 mogućih magnetskih konfiguracija kompatibilnih s kristalnom simetrijom $P6_3cm$. One su shematski prikazane na (Slika 3.4): simetrije grupe magnetskog prostora $P6_3cm$ i $P\bar{6}_3cm$ ograničavaju Mn spinove

da leže isključivo u ab ravninama, magnetske prostorne grupe $P6_3cm$ i $P6_3$ dozvoljavaju nagibanje prema osi c feromagnetskog tipa, a $\underline{P6_3cm}$ i $\underline{P6_3}$ nagibanje prema osi c antiferomagnetskog tipa.^[18,19]

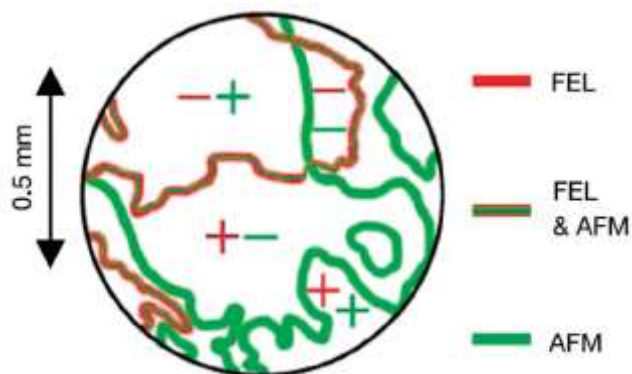


Slika 3.4: Shematska reprezentacija mogućih magnetskih struktura h -YMnO₃ s pripadnim magnetskim prostornim grupama i ireducibilnim reprezentacijama prostorne grupe $P6_3cm$ kojoj pripadaju. \hat{a} i \hat{b} su jedinični vektori osi heksagonske ćelije, a $\hat{u} = -(\hat{a} + \hat{b})$. Plave i crvene strelice predstavljaju smjerove Mn-spinova koji leže u susjednim ab ravninama heksagonske jedinične ćelije, razmaknutima za $c/2$ duž c -osi. $\phi=90^\circ$ za strukture (a) i (b), 0° za (c) i (d) te $0^\circ < \phi < 90^\circ$ za (e) i (f).^[19]

Moguće nagibanje izvan ab ravnine je predviđeno teorijski i esencijalno je za razumijevanje magnetoelektričnog efekta u h -YMnO₃. Provedeni DFT računi pokazuju da osnovno stanje mora ispoljavati nagnjanje spinova prema c osi. Ovo nagnjanje ima porijeklo u spin-orbit vezanju u obliku *Dzyaloshinskii-Moria* interakcije, koja se natječe s jakom Mn-O-Mn interakcijom superizmjene, a koja nastoji zadržati Mn momente unutar ab ravnine. Magnetske konfiguracije koje zadovoljavaju sve uvjete su $P6_3$ i $\underline{P6_3}$ (za razliku od ostalih magnetskih simetrijskih grupa ne posjeduju zrcalne ravnine), no zbog male razlike energija njihovih osnovnih stanja konačni odgovor mogu dati tek rezultati pažljivih eksperimentalnih mjerenja. Ako momenti Mn u smjeru c osi pokazuju slabi feromagnetizam radi se o $P6_3$ konfiguraciji, a u slučaju antiferomagnetskog tipa nagnjanja o konfiguraciji $\underline{P6_3}$.^[19] Radovi poput [17] javljaju o opaženom slabom feromagnetizmu u magnetskim mjerenjima SQUID magnetometrom u prisustvu slabog magnetskog polja.

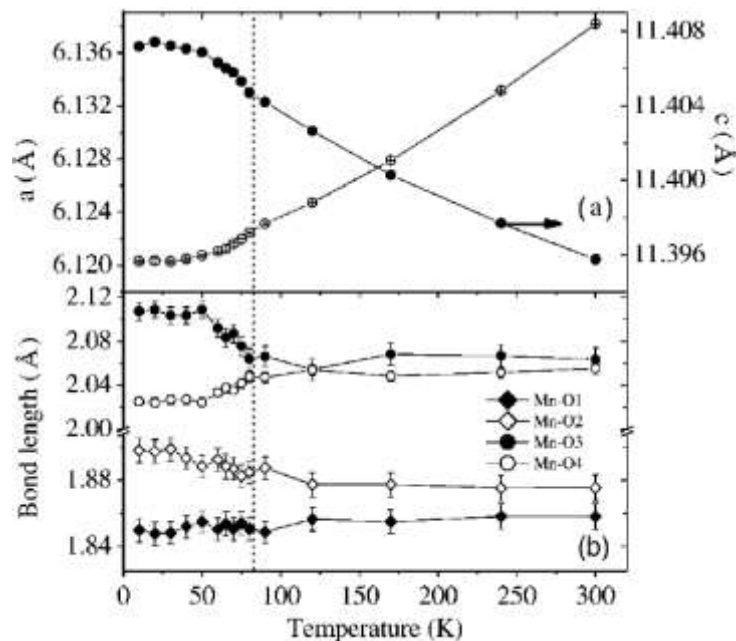
3.1.2.2. Vezanje različitih parametara uređenja

Jedne od prvih indikacija postojanja *magnetoelektričnog vezanja* između antiferomagnetskog i feroelektričnog uređenja su dobivene iz mjerenja temperaturne ovisnosti dielektrične konstante $\epsilon(T)$ i disipacijskog faktora $\tan\delta(T)$ u okolini magnetskog prijelaza T_N , gdje ispoljavaju anomaliju u obliku inverznog S. Značajno je da se anomalija u odgovoru dielektrične konstante pojavljuje samo kad je električno polje usmjereno duž ab ravnine (ϵ_{ab}), ali takve anomalije nema kad je električno polje usmjereno duž c -osi. Na primjenu magnetskog polja i ϵ i $\tan\delta$ odgovaraju smanjenjem vrijednosti dok se položaj anomalije blago pomiče prema višim temperaturama. Ovo opažanje potvrđuje postojanje općeg magnetoelektričnog efekta. Jako vezanje između feroelektričnog i magnetskog reda može se i očekivati jer su oba reda u biti povezana sa strukturom rešetke. Magnetoelektrično vezanje također može biti potvrđeno i iz mjerenja polarizacije u magnetskoj fazi. Ispod temperature magnetskog prijelaza opažena je snažna redukcija polarizacije $P \approx 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na 30 K u usporedbi s $5,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na 300 K. Najuvjerljivija potvrda ovog vezanja dobivena je prostornim mapiranjem magnetskih i feroelektričnih domena u YMnO_3 metodom generacije optičkih sekundarnih harmonika (*SHG*). U skladu s predviđanjima iz simetrijskih analiza YMnO_3 ima četiri vrste domena tipa 180° obilježenima $(+P,+l)$, $(+P,-l)$, $(-P,+l)$ i $(-P,-l)$, gdje su $\pm P$ i $\pm l$ neovisne komponente feroelektričnog, odnosno antiferomagnetskog, parametra uređenja. Svaki feroelektrični domenski zid je istodobno i antiferomagnetski domenski zid (dok obrat ne vrijedi). Ovakvo vezanje domenskih zidova posljedica je zahtjeva očuvanja produkta $P \cdot l$ svakim prelaskom feroelektričnog domenskog zida. (Slika 3.5) Iako su ovi nalazi važni za isticanje mogućeg vezanja dvaju stupnjeva slobode, ostavljaju velikim dijelom otvorenim pitanje kako se to vezanje ostvaruje na mikroskopskoj razini.^[11, 2, 17, 12]



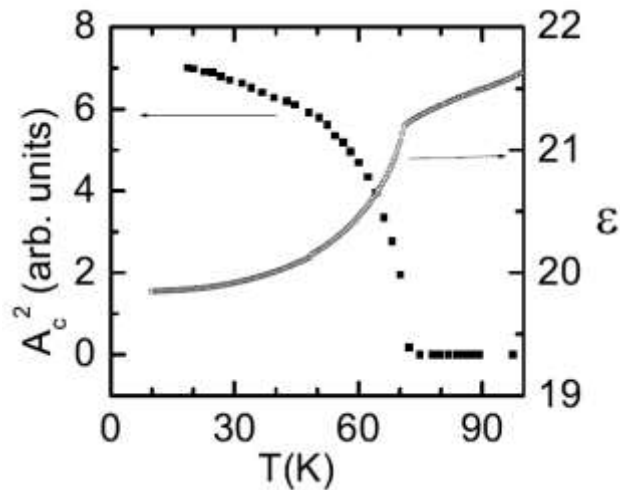
Slika 3.5: Vezane magnetska i feroelektrične domenske strukture opažene u YMnO_3 . Oznake \pm , \pm su neovisne komponente feroelektričnog, odnosno antiferomagnetskog parametra.^[2]

Oko temperature magnetskog uređenja T_N pojavljuje se anomalija i u ponašanju temperaturene ovisnosti parametara rešetke $a(T)$ i $c(T)$. (Slika 3.6 a) Opažena anomalija kumulativni je efekt (neutronsom difrakcijom) opaženih izraženih promjena kod svih sedam atomskih položaja. (Slika 3.2 c) Atomi $Y(1)$, $Y(2)$, $O(3)$ i $O(4)$ mijenjaju svoj položaj duž pozitivnog smjera c -osi dok se vršni kisikovi atomi gibaju po ravnini ac pri spuštanju temperature ispod T_N . Kako u neutronske difrakcijske slici nije opaženo cijepanje postojećih vrhova niti pojavljivanje novih, ove promjene ne spuštaju simetriju kristala, što čini magnetski prijelaz ujedno i izosimetrijskim strukturnim prijelazom ($P6_3cm$ u $P6_3cm$). Vrlo veliki atomski pomaci (do 0.1 Å) inducirani magnetskim uređenjem evidencija su postojanja gigantskog magnetoelastičnog vezanja. Kvalitativan utjecaj na strukturu očituje se u promjeni Mn-O veza. (Slika 3.6 b) Najjače varijacije vide se kod veza Mn – O(3) i Mn – O(4) u bazalnoj ravnini. Inače gotovo ekvivalentne udaljenosti na temperaturi prijelaza oštro se razilaze: dok se veza Mn – O(4) skraćuje istodobno se veza Mn – O(3) produljuje. Također se kut veza O(1) – Mn – O(2), koji pri $T = 300$ K iznosi 180° , smanjio za 4.5° , a kut ravninske veze O(3) – Mn – O(4) se ispod T_N od ulaznih 120° smanjio za 1.4° . Također treba zamijetiti da su udaljenosti Mn – O u bazalnoj ravnini značajno veće od udaljenosti Mn prema vršnim kisikovim atomima Mn – O(1) i Mn – O(2), što reflektira činjenicu da je najviša okupirana d orbitala u Mn oblika $x^2 - y^2$.^[12, 17]



Slika 3.6: Temperaturna ovisnost: (a) parametara rešetke a i c . (b) duljine četiriju Mn – O veza.^[12]

Usprkos velike sličnosti između temperature ovisnosti antiferomagnetskog parametra uređenja i nelinearnog dijela ϵ , ispod T_N , (Slika 3.7), koja sugerira njihovu blisku povezanost i time postojanje magnetoelektričnog vezanja, treba naglasiti da odsutnost divergencije u dielektričnoj konstanti pri faznom prijelazu implicira da magnetoelektrično vezanje nije linearno. Linearno vezanje ne postoji niti između antiferomagnetskog i feromagnetskog parametra uređenja, što je odmah vidljivo iz njihovih različitih temperaturnih ponašanja u okolini prijelaza. Uključivši sve eksperimentalne podatke i simetrijske argumente, putem *Landauove* teorije izlazi da će promjenom predznaka polarizacije P i parametar antiferomagnetskog reda i parametar slabe magnetizacije ostati nepromijenjenima. Nasuprot tome, magnetizacija i parametar antiferomagnetskog uređenja će se simultano obrnuti. U smislu mogućih primjena to znači da nije moguće koristiti električno polje za promjenu magnetizacije, ali je moguće okrenuti antiferomagnetsku orijentaciju putem intenzivnog magnetskog polja. U konačnici, fazni prijelaz na $T_N \approx 74$ K povezan je s tri parametra uređenja: antiferomagnetski parametar (primarni parametar uređenja), zatim nekompenzirana komponenta polarizacije duž osi c i feromagnetska komponenta duž osi c inducirana *DM* interakcijom (sekundarni parametri uređenja), što ga čini jednim od najkompleksnijih prijelaza.^[17]

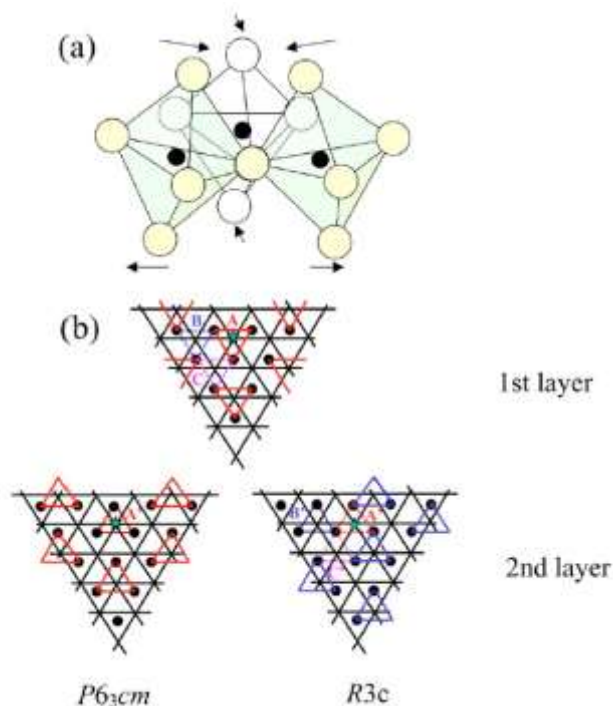


Slika 3.7: Temperaturna ovisnost 100 intenziteta AFM vrha (lijeva skala) i ab -komponente dielektrične konstante (desna skala).^[17]

3.2. $YMn_{1-x}Ti_xO_3$

U svrhu razjašnjavanja multiferoičnih svojstva h - $YMnO_3$, ispitivane su njegove modifikacije, poput Ti-dopiranja. Istraživanja su usmjerena na kristalnu strukturu te magnetska i dielektrična svojstva.

Rezultati rendgenske difrakcije $YMn_{1-x}Y_xO_3$ pokazuju da supstitucija mangana titanom inducira fazni prijelaz iz heksagonske u romboedarsku kristalnu strukturu, odnosno prijelaz iz simetrijske grupe $P6_3cm$ na simetriju $R3c$. Razlika između simetrije $P6_3cm$ za spojeve s $x < 0.20$ i $R3c$ za dopiranje s $x > 0.20$ je u načinu slaganja manganskih trimerera duž osi c (Slika 3.8). $P6_3cm$ faza, gdje se Mn -trimeri formiraju samo oko specifičnih O – Y – O – Y lanaca paralelnih s osi c , omogućava dugodosežnu i stabilnu trimerizaciju. U strukturnoj fazi $R3c$ trimeri se formiraju ekvivalentno oko svakog O – Y – O – Y lanca. Promjena simetrije slaganja koincidira s nestankom karakterističnog trimerizacijskog vrha (refleksije) u difrakcijskoj slici za $x > 0.20$ što signalizira jaku supresiju Mn -trimerizacije uslijed dopiranja, zbog čega se favorizira njihovo homogenije slaganje duž c -osi reducirajući time naprezanje u kristalu. Studije vršene s TEM na $YMnO_3$ dopiranim s Ti^{+4} pokazuju difuzni fazni prijelaz s $R3c$ simetrijom (romboedarska) koja raste unutar $P6_3cm$ faze (heksagonska), gdje te dvije različite faze koegzistiraju iznad ≈ 0.15 Ti dopiranja. Pretpostavlja se da uvođenje Ti^{+4} uništava trimerizaciju i time inducira stvaranje šupljina i lokalnih deformacija.

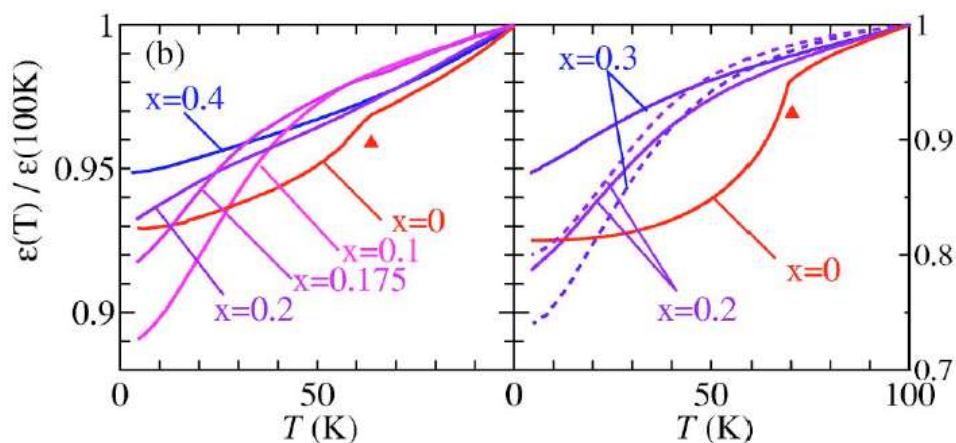


Slika 3.8: (a) Tri MnO_5 bipiramide kooperativno nagnute prema centralnom kisiku u formi trimera. (b) Slojevi MnO duž ravnine ab . Puni krugovi predstavljaju ione Mn , a ioni kisika su na sjecištima linija. Linije koje povezuju ione Mn odnose se na trimersku formaciju. Trimer na prvom sloju jest na položaju A. Na drugom sloju je na drugom položaju: u $P6_3cm$ fazi (A') a u $R3c$ fazi (B').^[13]

Parametri rešetke također pokazuju ovisnost o dopiranju koja ispoljava anomaliju na koncentraciji koja odgovara strukturnom prijelazu. Ravninski parametar $a(x)$ dopiranjem raste, što se objašnjava većim ionskim radijusom Ti^{4+} (0.605 \AA) u odnosu na Mn^{3+} (0.58 \AA), dok parametar $c(x)$ opada zbog većeg nagibanja MnO_5 bipiramida uslijed promjene u kristalnom slaganju. Ukupni volumen ćelije se povećava s 373.04 \AA^3 (za $x = 0.00$) na 1123.23 \AA^3 (za $x = 0.20$).

Temperaturna ovisnost dielektrične konstante $\epsilon(T)$ za čiste spojeve, $x = 0$, ima oštri pad na T_N koji se fenomenološki može objasniti kroz ovisnost o par-korelaciji susjednih Mn spinova: $\epsilon = \epsilon_0(1 + \alpha \langle S_i \cdot S_j \rangle)$, $\alpha > 0$; naglo opadanje $\epsilon(T)$ na T_N (Slika 3.9, Slika 3.10) odgovara promjeni člana $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ na negativne vrijednosti pri antiferomagnetskom uređenju. Dopiranjem titanom se taj oštar pad zaglađuje, ali anomalno ponašanje se zadržava na niskim temperaturama ($< 50 \text{ K}$) kod uzoraka dopiranih s $x < 0.20$. Anomalno smanjivanje koje postoji kod dopiranih uzoraka može se pripisati razvoju kratkodosežnih AFM korelacija. Iako se dugodosežno AFM uređenje gubi već za $x = 0.15$ par-korelacija Mn-spinova može biti neiščezavajuća i bez dugodosežnog reda.^[13]

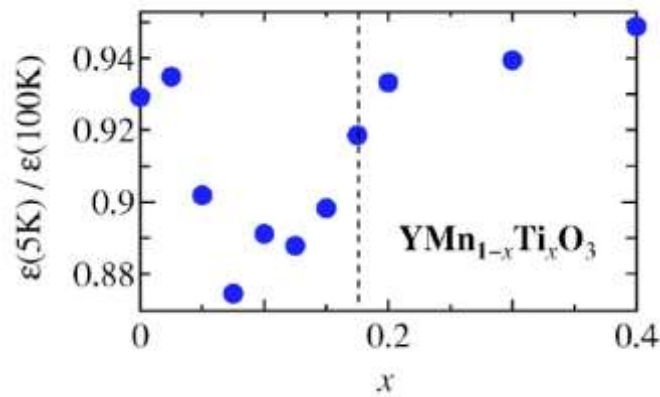
Daljnijim povećanjem Ti koncentracije anomalno ponašanje nestaje ispod 50 K i $\epsilon(T)$ pokazuje samo monotonu promjenu s temperaturom za polikristalne uzorke, indicirajući time nestajanje i kratkodosežnih AFM korelacija za $x > 0.20$. Kritična Ti koncentracija gdje AFM korelacija nestaje poklapa se sa strukturnom faznom granicom između $P6_3cm$ i $R3c$.



Slika 3.9: Temperaturna ovisnost dielektrične konstante normalizirane na vrijednost na 100 K . Lijevi grafikon prikazuje podatke za polikristal, desni za monokristal.^[13]

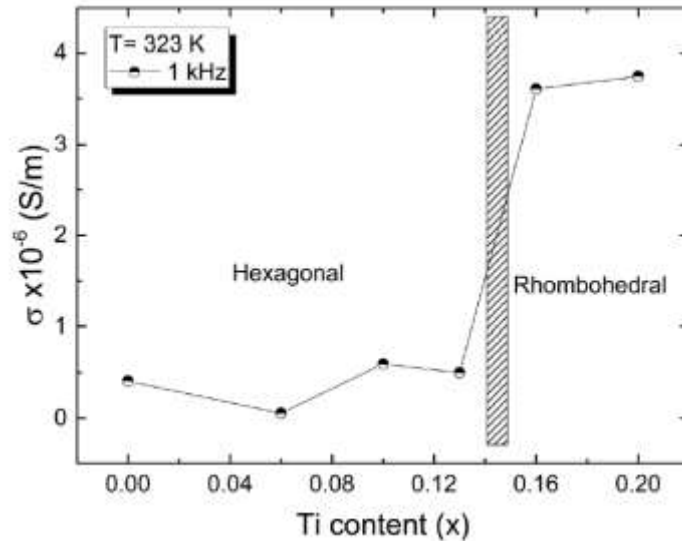
S *Ti* dopiranjem dugodosežno uređenje iščezava ali i dalje je prisutna jaka antiferomagnetska korelacija unutar svakog trimera (ispod 50 K, $x < 0.20$). Daljnjim povećanjem dopiranja i opadanjem trimerske distorzije, intratrimerske AFM korelacije su potisnute, rezultirajući nestankom anomalije na niskim temperaturama, $x \geq 0.20$.

Iako se relacija između kristalne strukture i dielektrične konstante nalazi u mnogim konvencionalnim dieletricima, posebnost je što su ovdje korelirane kroz promjenu magnetskih svojstava.



Slika 3.10: Ovisnost dielektrične konstante o dopiranju na 5 K normalizirana na vrijednost na 100 K.^[13]

Poznato je da kationskom supstitucijom na položajima A ili B u perovskitnim strukturama mogu biti inducirane snažne promjene u transportnim svojstvima. Disipacijski faktor, $\tan \delta$, pokazuje postepeni rast kako Ti^{4+} zamjenjuje Mn^{3+} . To pokazuje da Ti^{4+} zamjene uvode defekte i druge vodljive mehanizme koje slabe dielektrična svojstva čistog $YMnO_3$. Električna AC vodljivost (izračunata po formuli $\sigma_{\omega i}(T) = \frac{l}{s} \cdot \omega_i \cdot Cp_{\omega i}(T) \cdot \tan \delta_{\omega i}$) te mjerena pri 1 kHz na 323 K) prikazana je kao funkcija udjela Ti^{4+} na Slici 3.11. Vidljiva su dva jasno definirana područja koja su povezana s faznim prijelazom (heksagonsko-romboedarski) uslijed *Ti* dopiranja. U prvom području koje obuhvaća dopiranje ispod 0.13 električna vodljivost je niska. Drugo područje, pri prijelazu na dopiranje iznad oko 0.13, karakterizira nagli skok u vodljivosti. Povećanje AC vodljivosti kada struktura prijeđe u romboedarsku je oko jednog reda veličine.^[14]

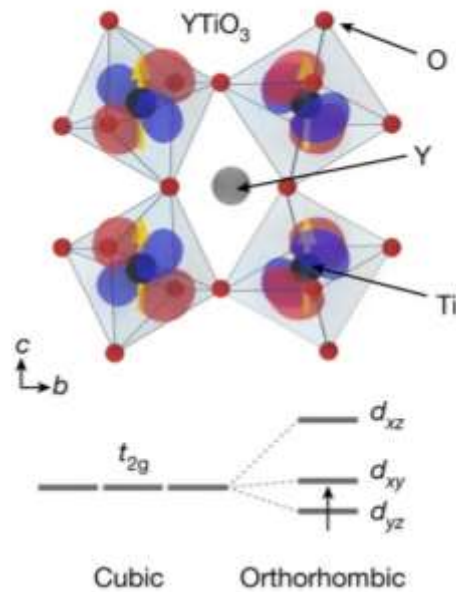


Slika 3.11: AC – vodljivost kao funkcija udjela titana.^[14]

3.3. $YTiO_3$

Titan se pri niskim razinama dopiranja unutar $YMnO_3$ strukture supstitucijski ugrađuje zamjenjujući položaje iona Mn^{3+} ionima Ti^{4+} . Ionu titana, zbog oksidacijskog broja +4, 3d ljuska ostaje potpuno praznom (Ti^{4+} , 3d⁰, S=0) zbog čega titan ima ulogu nemagnetskog dopanta u $YMn_{1-x}Ti_xO_3$. U spoju $YTiO_3$, pri potpunoj kemijskoj zamjeni ($x = 1$), uloga iona titana je potpuno drukčija: zbog promjene oksidacijskog broja ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) upravo međudjelovanje spinova njegovih usamljenih elektrona (3d¹, S=1/2) stoji iza (fero)magnetskog uređenja u $YTiO_3$ na niskim temperaturama.

Struktura $YTiO_3$ u osnovi je perovskitna (Slika 3.12). U njoj je ion Ti^{3+} okružen sa 6 iona kisika koji formiraju distorzirani oktaedar. Zbog nagnutosti i zarotiranosti lokalnih oktaedara u $YTiO_3$ elementarna ćelija se sastoji od 4 iona titana umjesto jednog kao u jednostavnoj perovskitnoj strukturi. Rešetka je ortorombska s prostornom grupom $Pbnm$. Parametri rešetke pri sobnoj temperaturi su $a_0 = 531.6$ pm, $b_0 = 567.9$ pm i $c_0 = 761.1$ pm.^[20]



Slika 3.12: Jedinična ćelija YTiO₃ s niskotemperaturnim feromagnetskim i orbitalnim uređenjem. Ortorombska struktura određuje energijski spektar iona Ti.^[21]

YTio₃ je predstavnik *Mottovog* izolatora. Vrlo je dobar izolator s otpornošću koja iznosi $5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{cm}$ i koja ima trend brzog rasta smanjivanjem temperature.

Feromagnetičan je ispod $T_C \approx 27 \text{ K}$. Makroskopska magnetizacija po formulskoj jedinici ukazuje na moment od $0.84 \mu_B$ orijentiran duž (lake) kristalografske *c*-osi. Paramagnetska susceptibilnost prati *Curie-Weissov* zakon s $\theta_{CW} = 39 \text{ K}$. Jedini elektron koji se nalazi u nepopunjenoj $3d^1$ – ljusci odgovoran je za magnetsko uređenje u kristalu, ali se materijal ne tretira kao puki $S = 1/2$ sistem zbog fundamentalne važnosti spin-orbit vezanja za $3d$ magnetizam.^[20]

Zbog naginjanja spinova uz feromagnetsko koegzistira i antiferomagnetsko uređenje G-tipa duž kristalografske *a*-osi te A-tipa duž *b*-osi. Pripadni momenti su mali i pri $T = 10 \text{ K}$ iznose $0.08 \mu_B$ odnosno $0.05 \mu_B$ (feromagnetski moment duž *c*-osi na istoj temperaturi iznosi $0.54 \mu_B$).^[22]

YTio₃ je istaknuti član serije perovskitnih titan-oksida rijetkih zemalja, *RTiO₃*. Svi kristaliziraju u ortorombskoj prostornoj grupi D_{2h}^{16} i *Mottovi* su izolatori s izolatorskim procijepom formiranim između gornjih i donjih *Hubbardovih* vrpca formiranih uglavnom iz titanovih $3d$ orbitala. Sistemi su s jakom elektronskom korelacijom.^[23]

Niskoenergetska fizika $RTiO_3$ sistema je diktirana jednoelektronskim zauzećem vrpce sa simetrijom t_{2g} (tj. orbitalama d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}). Kristalno polje u okolini položaja iona Ti^{+3} uklanja degeneraciju u t_{2g} - vrpci gurajući ravnotežu u korist određenog magnetskog stanja. Unutar mehanizma superizmjene očekuje se favoriziranje AFM ili FM spinske interakcije ovisno da li elektroni preskaču između istih ili ortogonalnih orbitala.

Zbog posjedovanja komplicirane ravnotežne ovisnosti magnetizam je u titanatima ekstremno osjetljiv već na male promjene u kristalnoj strukturi. Tako opadanje ionskog radijusa elemenata rijetkih zemalja u $RTiO_3$ prati povećanje razine distorzije rešetke. Na niskim temperaturama opaža se prijelaz iz antiferomagnetske u feromagnetsku fazu: manje distorzirani spojevi $R = \{La - Sm\}$ formiraju AFM strukturu G-tipa dok su spojevi s većom distorzijom $R = \{Gd - Yb, Y\}$ feromagnetici.^[22, 24, 23, 21]

4 Eksperimentalni postav

4.1. Priprema uzorka

Uzorci na kojima se vršilo mjerenje magnetizacije su tablete komprimiranog keramičkog praha dimenzija 8 mm u promjeru, visine oko 1 mm, mase oko 50 mg. pripremljene na Odsjeku za Znanost o materijalima Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu.^[25]

Uzorci $YMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ ($x = 0, 0.04, 0.10, 0.15, 0.20$) su pripremljeni sol-gel metodom kompleksne polimerizacije. Startne komponente su manganov(II) acetat tetrahidrat, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, itrijev nitrat heksahidrat, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, limunska kiselina, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, etilni glikol, $C_2H_6O_2$, i vodena otopina titanovog(IV) oksida. Za vodenu otopina titanovog(II) oksida, 20.0 mmol titanovog(IV) tetraisopropoxida je polagano pomiješano s 20.0 mmol acetilacetina uz kontinuirano mješanje (10 min) na sobnoj temperaturi. Dobiven zamućeni žuti TIPT/acac prekursor je dodan kapljanjem u 50 ml 0.40M vodenu otopinu octene kiseline uz stalno miješanje (1 h) na sobnoj temperaturi razultirajući prozirnou žutom otopinom.

Prekursorska mješavina sadržaja $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, vodene otopine titanijevog dioksida, limunske kiseline u molarnom omjeru $Mn^{2+} : Ti^{4+} : \text{limunska kiselina} = (1 - x) : x : 4$ je promiješana s 50 ml destilirane vode u laboratorijskoj tikvici. Otopina je zagrijana i miješana pod refluksum na 60°C tri sata. Bijeli talog manganovog citrata je stvoren i nakon toga rastopljen dodajući razvodnjenu NH_3 sve dok pH vrijednost otopine nije dosegla vrijednost 6.

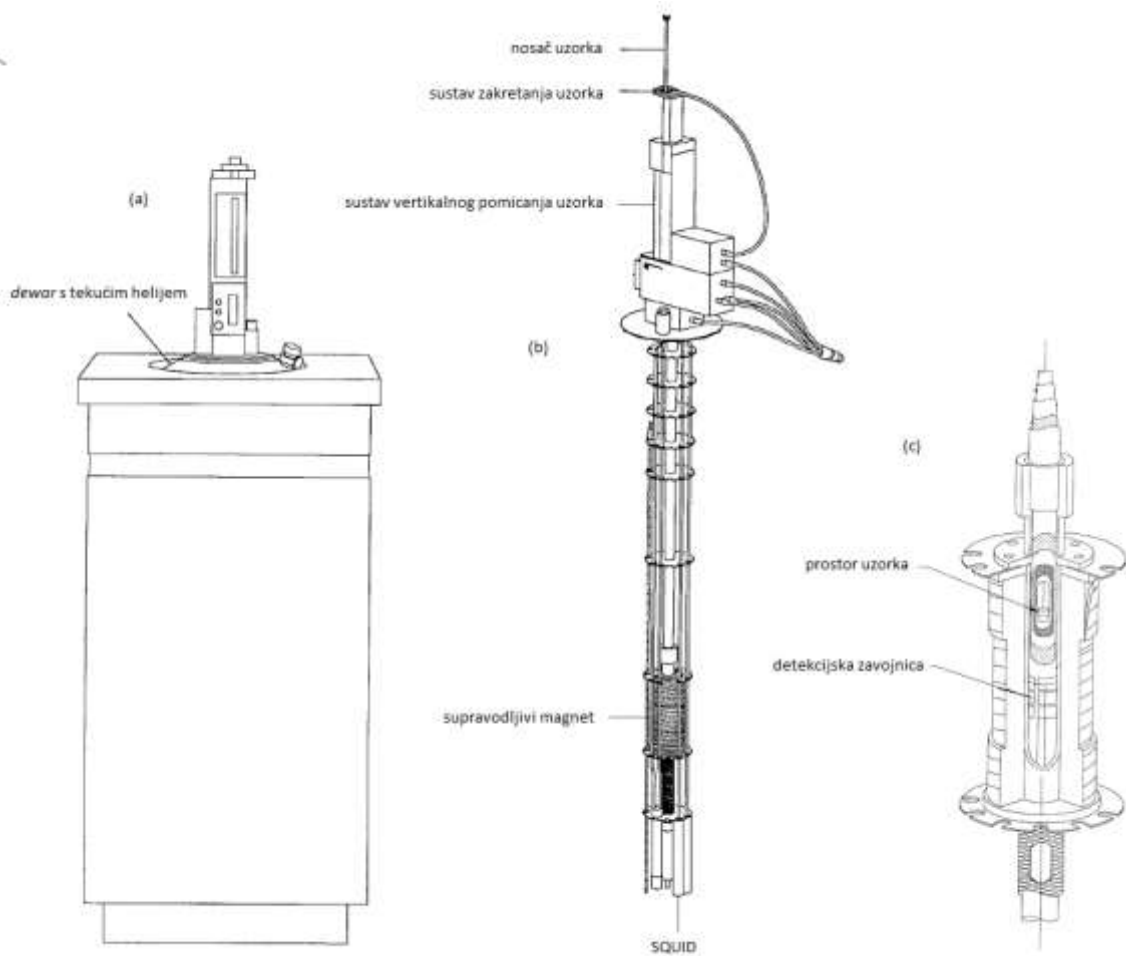
Etilen glikol je dodan otopini u molarnom omjeru $Mn^{3+} : Ti^{4+} : \text{limunska kiselina} : \text{etilen glikol} = (1 - x) : x : 4 : 30$. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ je rastopljen u etilen glikol i limunsku kiselinu u molarnom omjeru $Y^{3+} : \text{limunska kiselina} : \text{etilen glikol} = 1 : 4 : 30$. itrijeva i mangansko-titanska otopina su kombinirane $Y^{3+} : (Mn^{3+} + Ti^{4+})$ da bi se dobila prekursorska otopina koja je pažljivo zagrijavana 5 dana, sve dok nije stvoren crni prekursori prah. Njihova kalcinacija na 900°C u trajanju 4 sata (brzina zagrijavanja 2°/min) rezultirala je crnim prašcima $YMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ ($x = 0 - 0.20$). Prašci $YMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ su jednoosno komprimirani pod tlakom od $p = (2-6) \text{ t/cm}^2$ (196–588 MPa) u pelete promjera 8 mm. Sinteriranje je izvedeno u komornoj peći pod atmosferskim tlakom u trajanju 2 sata: na 1400°C za uzorke $YMnO_3$, $YMn_{0.96}Ti_{0.04}O_{3+\delta}$, $YMn_{0.92}Ti_{0.08}O_{3+\delta}$ i $YMn_{0.90}Ti_{0.10}O_{3+\delta}$ te na temperaturi 1470°C za uzorak $YMn_{0.80}Ti_{0.20}O_{3+\delta}$.^[25]

4.2. Instrumentalni postav i postupak mjerenja

4.2.1. MPMS magnetometar

U svrhu istraživanja magnetskih svojstava materijala korišten je magnetometar MPMS (Magnetic Property Measurement System) koji je proizveden od strane tvrtke *The Quantum Design* (San Diego, CA). Ovaj instrument (*Slika 4.1*) pruža mogućnost proučavanja magnetizma malih uzoraka u uvjetima širokog raspona temperatura (1,8 – 400 K) i magnetskih polja (do 5,5 T u dva smjera). Instrument obilježava visoka razina integracije i automatizacije. Mjerni postav raspodijeljen je u dvije osnovne fizičke jedinice: dewar punjen tekućim helijem s mjernom sondom, gdje se sam eksperiment izvodi, i popratna upravljačka konzola s kompjuterom, čijim se sučeljem unosi željena sekvenca mjerenja te prati automatizirani tijek rada i prikupljanja podataka.

Mjernu sondu, uronjenu u tekući helij cijelom duljinom osi dewara, u dobrom dijelu čini cilindrična cijev koja je toplinski izolirana od okolnog helija dvjema vakuumskim stijenkama s međuslojem od superizolacije. U njenoj unutrašnjosti, druga cijev, koncentrično postavljena neposredno uz središnju os, unutrašnjeg promjera 9 mm, definira prostor uzorka i drži se pod niskim tlakom statičnog plinovitog helija. Uzorak se u mjerni prostor uvodi nosačem - šipkom izrađenom gornjim dijelom od nehrđajućeg čelika, zbog njegove visoke čvrstoće i niske toplinske vodljivosti, a donjim od kvantaloja (*slitine bakra i silicija*), radi minimiziranja magnetskog signala od same šipke. Prikladno odabrani nemagnetični držač, koji se montira na donji kraj nosača, nosi i fiksira sam uzorak. Očuvanje čistoće atmosfere i tlaka prostora uzorka zadatak je dvostrano brtvljene komore iznad prostora uzorka. Pri unošenju uzorka tlak komore se izjednačava, helijem usisanim iz dewara, s tlakom u prostoru uzorka, a pri vađenju s tlakom okoline. Prodiranje zraka iz okoline u prostor uzorka, kojeg se neizbježno uvuče vertikalnim translacijama šipke tijekom mjerenja, sprječava se kontinuiranim odzračivanjem i oplahivanjem komore strujom helijevog plina. U suprotnom, jako paramagnetičan kisik iz zraka kondenziran na površini uzorka iskrivljuje izvorni magnetski signal uzorka.^[26, 27]



Slika 4.1: MPMS SQUID magnetometar. (a) 'dewar' punjen helijem. (b) mjerna sonda. (c) zona mjerenja.^[26]

4.2.2. Postupak grijanja i hlađenja

Grijanje i hlađenje uzorka su procesi koji se, oba, odvijaju u dva stupnja. Započinju fazom visoke snage grijanja/hlađenja, koja sistem dovodi blizu željene temperature, dok se sama ciljna temperatura dostiže putem moda niske snage. U fazi naglog zagrijavanja aktiviran je grijač na vanjskom plaštu cijevi prostora uzorka (snage do 15 mW), koji postiže stopu zagrijavanja do oko 10 K/min. Čini ga kontinuirana bakrena obloga ukupne visine 30 cm od dna cijevi, koja omogućuje izrazitu prostornu homogenost prenesene topline. Toplinski kontakt s uzorkom je potom ostvaren konvekcijom helijevim plinom kojim je ispunjen prostor uzorka. Postupak brzog hlađenja odvija se, s druge strane, injektiranjem struje hladnog helijevog plina kroz kapilaru promjenjive impedancije na dnu cijevi sonde u prstenasto-cilindrični prostor što okružuje cijev uzorka i proteže se do vakuumske stijenke. Tipično se postižu brzine hlađenja između 20 – 30 K/min uz protok koji može ići do oko 5

l/min. Automatiziranom kontrolom brzine protoka i korištenja grijača manje snage reduciraju se neizbježni vertikalni temperaturni gradijenti, minimizira vrijeme temperaturne ekvibracije i postiže točnost temperaturnih očitavanja do 1%. U drugoj fazi, upravljanje temperaturom preuzima grijač smješten ispod prostora uzorka koji zagrijava tek nadolazeći plin. Smanjenjem ili povećanjem snage grijanja postiže se snižavanje ili rast temperature plina i time posredno uzorka. Dostignuta željena temperatura može se održavati proizvoljno dugo grijanjem dolaznog plina upravo na temperaturu uzorka. Temperatura će se smatrati stabilnom ako je unutar 0,5% ciljane temperature kontinuirano 60 sekundi. Budući da je temperatura koja se postiže pri brzom hlađenju značajno ispod ciljane (i do 40 stupnjeva), a pri grijanju vrlo bliska, mjerenja je povoljno vršiti pri zagrijavanju radi kraćih vremenskih intervala između mjernih točaka.

Za očitavanje temperature sistem koristi dva termometra: germanijev otporni termometar pri temperaturama između 1,8 – 40 K, a platinski otporni termometar za područje između 40 – 400 K. Kako su termometri smješteni izvan tj. ispod (a ne unutar prostora s uzorkom), točnost očitavanja kritično ovisi o uklanjanju temperaturnog gradijenta iz sustava. Općenito je taj problem izraženiji na višim temperaturama, gdje su toplinski kapaciteti bakrenih žica i središnje cijevi veliki, dok se na nižim temperaturama (< 300 K) temperaturni gradijenti brzo relaksiraju.

Kad se radi o temperaturama ispod oko 4,4 K, sustav primjenjuje fundamentalno različit mehanizam: temperaturom se upravlja nadzorom tlaka nad malim spremnikom helija i postignute temperature mogu se održavati tek 45 min – 3 sata, jer ugrađena mikrokapilara koja omogućuje kontinuirani boravak ispod 4,4 K brzo se začepi zbog nečistoća u heliju.^[26,27]

4.2.3. Magnetsko polje

U svrhu istraživanja ponašanja u polju, uzorak se izlaže homogenom magnetskom polju stvorenom supravodljivim magnetom. U magnetometru MPMS, supravodljivi magnet je u solenoidnoj konfiguraciji namotan s vanjske strane plašta krajnjeg donjeg dijela cilindra sonde, gdje je u toplinskom kontaktu s tekućim helijem. Kriogeni uvjeti nužni su za ispravno funkcioniranje magneta: ako je dewar iznad 50% ispunjen helijem, magnet je u potpunosti uronjen i može se koristiti u svom punom kapacitetu (jakost polja do 5,5 T); djelomična uronjenost limitira gornju granicu polja; a s razinom helija ispod oko 30% magnet je 'na suhom' i ne smije se pokretati.

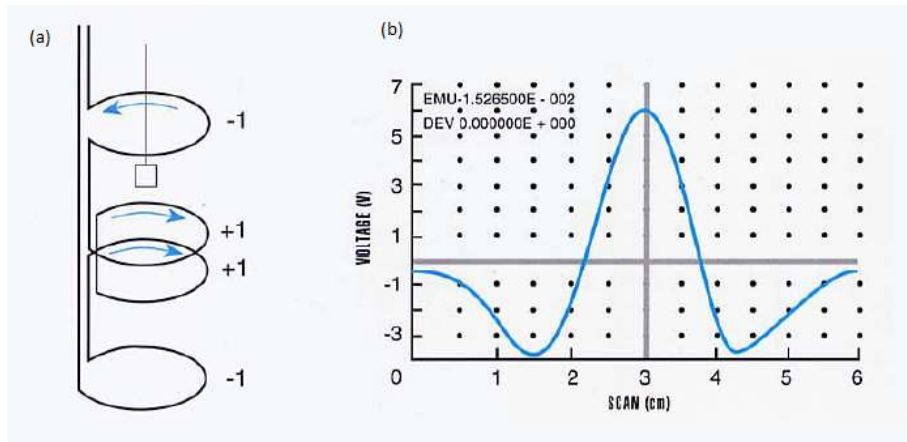
Magnet je realiziran kao potpuno zatvorena supravodljiva petlja, osim za vrijeme procesa promjene magnetskog polja kad se priključuje na strujno-naponski izvor. Krug se otvara grijanjem na temperaturu iznad supravodljivog prijelaza jednog njegovog segmenta (supravodljivi prekidač), na kojemu se (radi zaštite magneta od prelaska u normalno stanje) prije promjene napona prethodno uspostavlja struja iznosom i polaritetom jednaka onoj koja teče krugom u tome trenutku. Nakon što je završeno nabijanje magneta i on vraćen u režim zatvorene petlje s novim, promijenjenim tokom stalne struje, polje će se još neko dodatno vrijeme (logaritamski) relaksirati. Uzrok su zaostala magnetska polja uhvaćena među navoje magneta s jakošću u rasponu 1 – 20 Oe. U pravilu je točnost u javljenom magnetskom polju 1 gauss, a za polja ispod 500 gauss može dodatno biti povećana na 0,1 gauss.

Također, zaostala polja uzrokovat će neispravna očitavanja magnetizacije ako signal od relaksacije polja jakošću nadilazi osjetljivost detektorskog sistema (SQUID). Instrument, stoga, pruža nekoliko režima rada. Prilaženje ciljnoj vrijednosti polja oscilirajući oko nje postupno opadajućom amplitudom reducirat će zaostala polja na 1 – 3 Oe i time pružiti i kratko vrijeme stabilizacije i visoku osjetljivost. Međutim, češće, zbog postojanja histereze, obavezna je monotona promjena polja prema željenoj vrijednosti a visoka osjetljivost je moguća uz cijenu dužih vremenskih intervala između očitavanja zbog relaksacije. Brza mjerenja, vršena neposredno slijedeći monotonu promjenu polja, su ipak moguća kad je magnet kontinuirano spojen na strujno-naponski izvor: uz pomoć kontrole sistema pozadinski doprinosi mogu se kompenzirati i razlučiti u ukupnom signalu, no osjetljivost je smanjena i dobri rezultati se dobivaju za uzorke s magnetskim momentom oko $\geq 10^{-5}$ emu.^[26,27]

4.2.4. Mjerenje magnetizacije

U svrhu mjerenja magnetskog momenta MPMS se oslanja na SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) kao najosjetljiviji uređaj za mjerenje magnetskih polja, i koji zajedno s detekcijskom zavojnicom čine osnovu supravodljivog detekcijskog sklopa. Mjerenje se izvodi pomicanjem uzorka kroz detekcijsku zavojnicu: inducirana struja se induktivno veže sa SQUIDom, koji struju sa ulaza (linearno) pretvara u napon koji očitavamo. Kad je uzorak homogen, dovoljno manji od dimenzija zavojnice i s centrom poravnatim sa središtem zavojnice, tada će njegovo gibanje po simetrijskoj osi zavojnice, realizirano kroz mnogo malih diskretnih koraka, rezultirati (ispravnim) oblikom naponskog signala koji prepoznajemo kao signal točkastog magnetskog dipola (*Slika 4.2*). Magnetski

moment se tada iz izlaznog signala SQUIDA precizno izračunava koristeći neki od dostupnih kompjuterskih algoritama.



Slika 4.2: Detekcijska zavojnica: (a) gradiometar drugog reda. (b) izlazni signal SQUIDA pri prolazu magnetskog dipola kroz gradiometar drugog reda.^[27]

Detekcijska zavojnica je konstruirana kao gradiometar drugog reda s četiri navoja omotana na vanjski plašt cilindra sonde koja formiraju prsten visine oko 3 cm oko homogenog djela magnetskog polja supravodljivog magneta. Relativni smjerovi namatanja u funkciji su eliminacije fluktuacija koje ne dolaze od lokalnog pomicanja uzorka, no zbog neizbježne nejednakosti u površinama navoja, za vrijeme svakog nabijanja magneta jedan segment kruga zavojnice se grije da bi se izbjeglo nagomilavanje nedisipativnih supravodljivih struja. Postignuta točnost mjerenja jest oko 0,1 %.

SQUID je realiziran u obliku tankog filma te se obavijen supravodljivim štitom od vanjskih magnetskih fluktuacija nalazi na samom kraju sonde. Za SQUID standardno izrađen od dvaju u paralelu spojenih *Josephsonovih* spojeva vrijedi odnos između ukupne struje, I , i magnetskog toka kroz petlju, Φ :

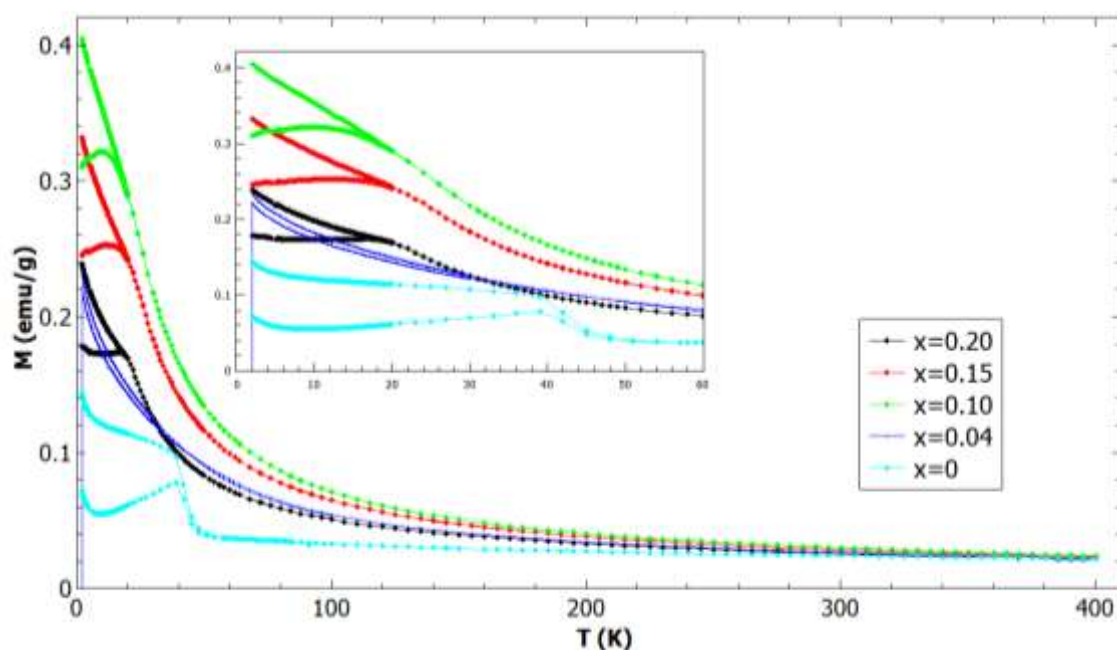
$$I \sim \cos \frac{e}{\hbar} \Phi .$$

Struja će dosizati maksimalnu vrijednost za $\Phi = n \frac{\pi e}{\hbar}$, gdje je n cijeli broj, a $\Phi_0 = \frac{\pi e}{\hbar} = 2 \cdot 10^{-15} Tm^2$ kvant magnetskog toka. Tipično je magnetski tok od uzorka stvoren u SQUIDu reda veličine $10^{-3} \Phi_0$. Tako zahvaljujući velikoj osjetljivosti SQUIDA, MPMS posjeduje sposobnost detektiranja magnetskih momenata u rasponu od oko 10^{-8} emu do 2 emu (u standardnoj konfiguraciji), a u proširenoj i preko 300 emu. SQUID se u MPMS uređaju koristi u sklopu pojačala za precizno strujno-naponsko pretvaranje, i to u svom rf-načinu rada.^[26, 27]

5 Rezultati i rasprava

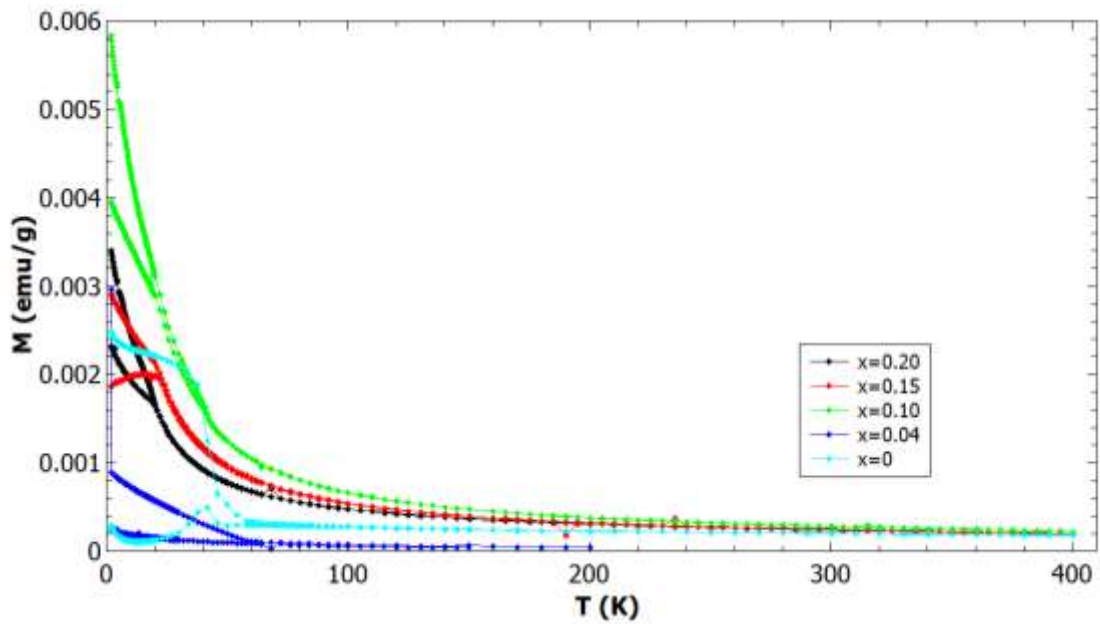
U ovom radu je proučavan utjecaj supstitucije s Ti na magnetsko ponašanje sustava $YMnO_3$.

Magnetizacija je mjerena hlađenjem uzorka u magnetskom polje i bez polja (magnetsko polje je uključeno nakon hlađenja). Tako su dobivene tzv. ZFC (zero field cooling) i FC (field cooling) krivulje magnetizacije (Slike 5.4, 5.5, 5.6). ZFC i FC krivulje $M(T)$ ovisnosti preklapaju se za sve x u visokotemperaturnom području što odgovara paramagnetskoj fazi.

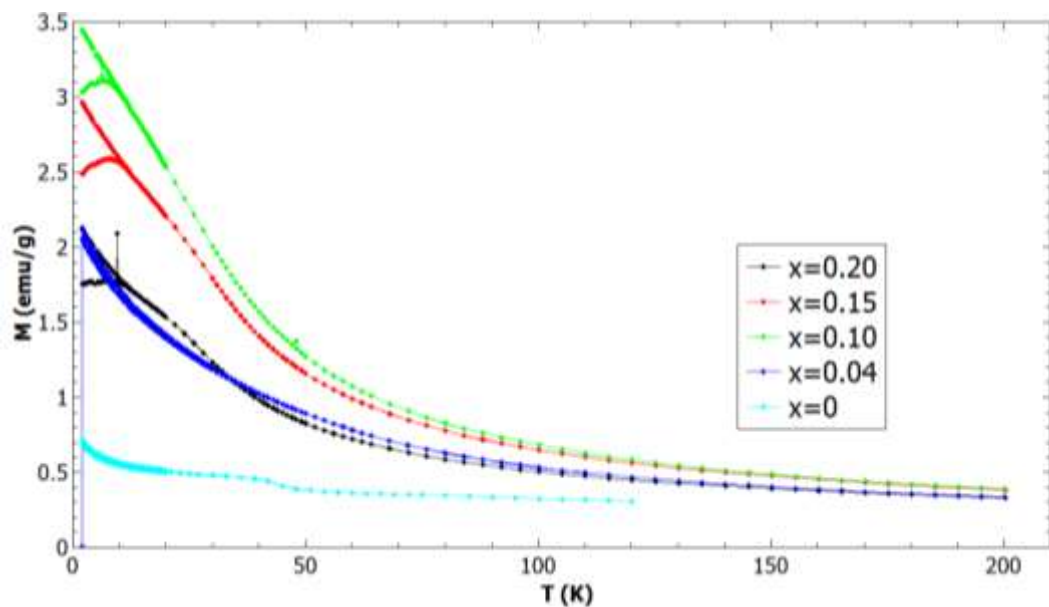


Slika 5.5: ZFC i FC krivulja magnetizacije za $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ pri $H = 1000$ Oe. Na umetku je uvećano prikazan dio oko niskih temperatura.

Račvanje na nižim temperaturama je indikator magnetske ireverzibilnosti u uređenoj fazi te se točka bifurkacije uzima za temperaturu faznog prijelaza (pri $H = 10$ Oe). Povećanje magnetizacije i veće separacije FC i ZFC krivulja za $x = 0.10$ i 0.15 dopiranja indikator je rasta slabe feromagnetske komponente. Vjerojatan uzrok snižavanja *Néelove* temperature jest unošenje nereda u idealnu magnetsku rešetku putem Ti supstitucija, zbog kojih se uspostavljaju nove interakcije.



Slika 5.4: ZFC i FC krivulja magnetizacije za $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pri $H = 10$ Oe.



Slika 5.6: ZFC i FC krivulja magnetizacije za $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pri $H = 10\ 000$ Oe.

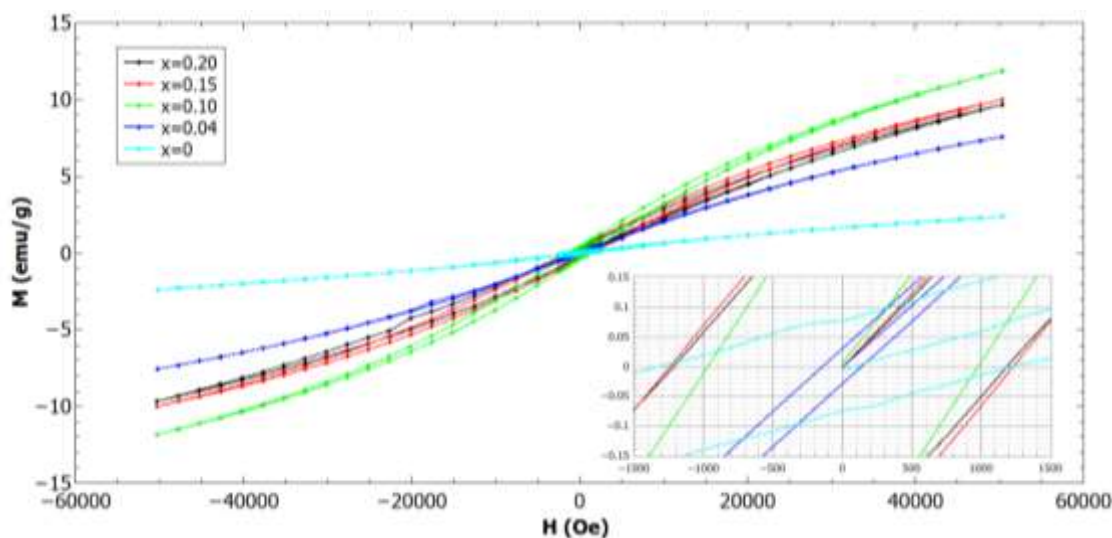
Curie-Weiss ponašanje na visokotemperaturnom području krivulje iskorišteno je za određivanje *Weissovog* parametra, θ . Vrijednost θ je očitana iz sjecišta pravca ekstrapoliranog iz visokotemperaturnog područja i pravca $\chi^{-1} = 0$. Dobivene vrijednosti *Curieove* konstante su, također, iskorištene za izračun efektivnog magnetskog momenta, μ_{eff} . (Tablica 5.1)

x	0	0.04	0.10	0.15	0.20
T_N [K]	80	60	43	22	20
$ \theta $ [K]	290	103	38.6	46.2	77.4
μ_{eff} [μ_B]	3.800	3.699	3.623	3.561	3.478
f	3.63	1.72	0.90	2.1	3.9

Tablica 5.1: Vrijednosti Néelove teperature T_N , Weissovog parametra $|\theta|$, efektivnog magnetskog momenta i parametra frustracije za $YMn_{1-x}Ti_xO_3$.

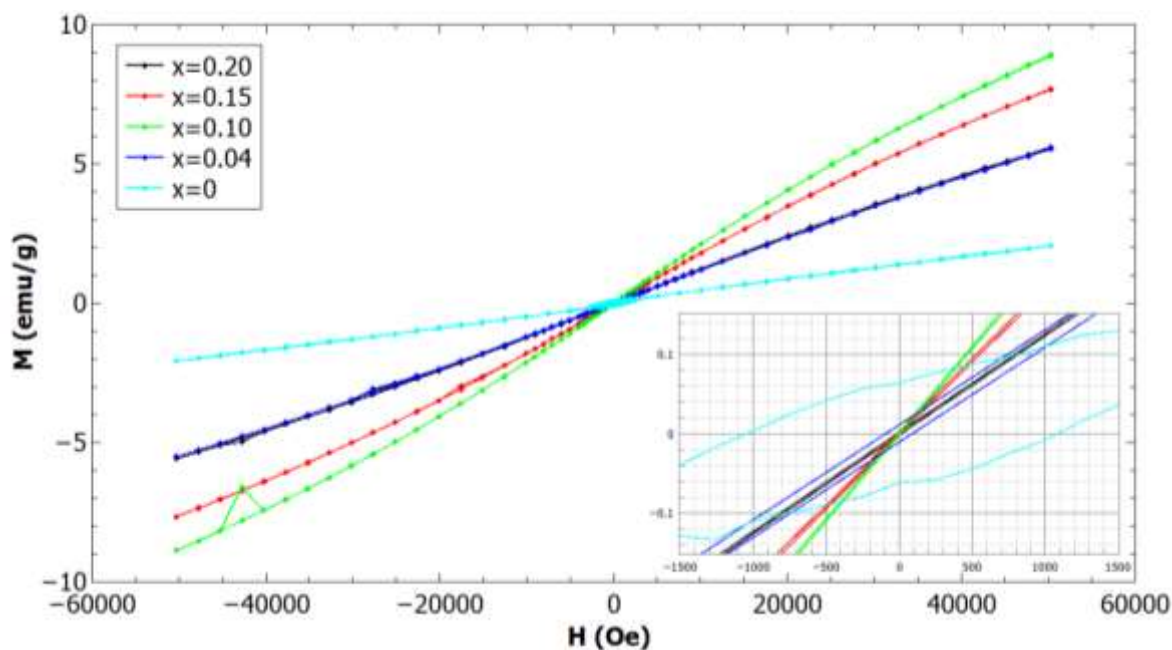
Pad vrijednosti *Weissovog* parametra dopiranih uzoraka ispod one za čisti $YMnO_3$ znak je smanjenja prosječne jakosti interakcije superizmjene između Mn spinova. Smanjenu vrijednost θ , μ_{eff} i T_N za dopirane uzorke moguće je objasniti slabljenjem trimerizacije Mn^{3+} iona i potiskivanjem jakog AFM uređenja uslijed prekidanja linija interakcija superizmjene između iona Mn^{3+} supstitucijskim umetanjem nemagnetskih Ti^{4+} iona. Zbog direktne ovisnosti trimerizacije o kutu veze $Mn^{3+} - O^2 - Mn^{3+}$, smanjenje trimerizacije sugerira strukturne promjene u vidu povećanja kuta vezanja Mn^{3+} iona (preko kisika) izvan *ab* ravnine. Razlike u vrijednostima *Néelove* temperature i *Weissovog* parametra imaju porijeklo u AFM fluktuacijama Mn^{3+} spinova koji sprečavaju formiranje dugodosežnog reda u sustavu. Parametar frustracije, koji daje mjeru geometrijske frustracije u AFM sustavu i definiran kao $f = \frac{|\theta|}{T_N}$ pokazuje za uzorke $x = 0.04$ i 0.10 smanjenje frustracije u odnosu na $YMnO_3$. Povećanje vrijednosti f kod dopiranja na većim vrijednostima teže je interpretirati jer u tim uvjetima događaju značajnije strukturne promjene.

Krivulje histereze za $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0, 0.04, 0.10, 0.15, 0.20$) koje su mjerene na $T = 3$ K i $T = 30$ K su prikazane na *Slikama 5.1, 5.2, 5.3*.

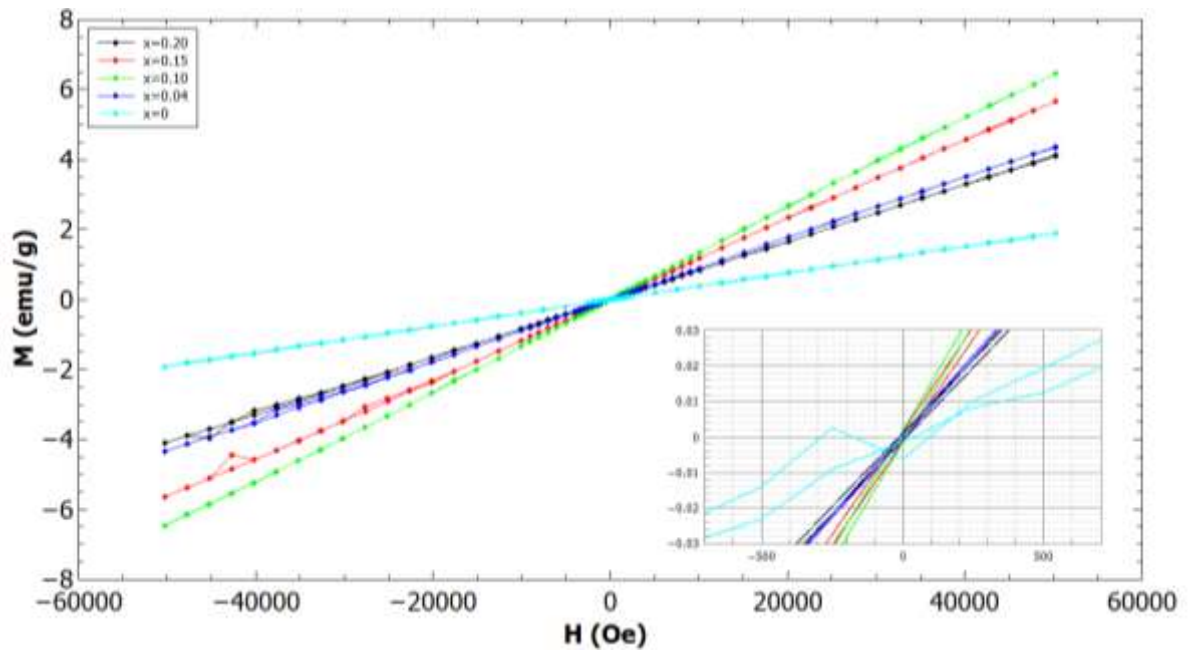


Slika 5.1: Krivulja magnetske histereze za $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ pri $T = 3$ K. Na umetku je uvećano prikazan dio oko malih polja.

Unutar opsega primijenjenih polja u eksperimentu, najviše vrijednosti magnetizacije postignute su pri maksimalnom primijenjenom polju, 5T. Čisti uzorak $x = 0$ postiže malu magnetizaciju što je u skladu s pretpostavkom AFM uređenja, dok uzorci $x \neq 0$ pokazuju jasno više iznose magnetizacije, koji, doduše, ne slijede monotono povećanje koncentracije dopiranja, a što se može pripisati defektima i nehomogenosti polikristalnih sistema. Vrijednosti magnetizacije po ionu Mn^{3+} su u tablici i značajno su niže od $4\mu_B$ za slobodan ion što govori o zadržanim antiferomagnetičnim korelacijama. Histereza koja odgovara $x = 0$ se pruža gotovo linearno dok one koje odgovaraju $x \neq 0$ pokazuju blago zakrivljenje, ali bez dostizanja saturacije za polja $H \leq 5T$. Na $T = 3K$ gotovo svi dopirani uzorci imaju koercitivno polje slično čistom $YMnO_3$ tj. dopiranje nije povećalo magnetsku tvrdoću. To indicira da se dinamika domenskih zidova (a time i mikrostruktura) nije značajno izmijenila. Na $T = 30K$ koercitivno polje je za dopirane uzorke za red veličine manje nego za čisti uzorak $x = 0$ što je u skladu s blizinom faznog prijelaza za $x \neq 0$.



Slika 5.2: Krivulja magnetske histereze za $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ pri $T = 30 K$. Na umetku je uvećano prikazan dio oko malih polja.



Slika 5.3: Krivulja magnetske histereze za $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ pri $T = 50$ K. Na umetku je uvećano prikazan dio oko malih polja.

6 Zaključak

U ovom radu istraživana su magnetska svojstva keramičnog polikristalnog $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ s koncentracijama dopiranja $x = 0.00, 0.04, 0.10, 0.15$ i 0.20 . MPMS SQUID magnetometrom vršeno je mjerenje magnetizacije u ovisnosti o temperaturi te magnetska histereza. Utvrđeno je postojanje prijelaza u uređeno magnetsko stanje kod svih dopiranja (bifurkacija ZFC i FC $M(T)$ krivulje) na niskim temperaturama. Niskotemperaturna faza obilježena je padom prosječne jakosti AFM interakcije superizmjene. Supstitucija nemagnetskih Ti^{4+} iona smanjuje trimerizaciju Mn^{3+} spinova i smanjuje geometrijsku frustraciju sustava. Povećani Mn-O-Mn kutovi, tj. uspravljanje MnO_5 bipiramida sugeriraju uvođenje nove vrste slaganja. Mjerenja histereze pokazala su da pri dopiranju $x = 0.00 - 0.20$ nema značajne promjene u dinamici domenskih zidova i time ni u mikrostrukтури. Iz strukturnih mjerenja je vidljiva korelacija smanjenja trimerizacije što konačno pri dopiranju $x > 0.20$ vodi do strukturnog prijelaza u $R3c$ fazu koju karakterizira homogenije slaganje. Slabi feromagnetizam u niskotemperaturnom području se pojavljuje zahvaljujući opstrukciji dugodosežnog AFM uređenja i zbog toga nastalim strukturnim i spinskim adaptacijama. Vrijednosti T_N , θ , μ_{eff} sve su reducirane u odnosu na čisti YMnO_3 . Razlog zbog kojeg ovisnost o dopiranju ne opada monotono jesu moguće nepravilnosti (defekti i nehomogenost) u strukturi polikristalnih uzoraka.

Literatura

- [1] Lottermoser, T.; Meier, D. A short history of multiferroics. // *Physical Sciences Reviews*. Vol. 6, 2 (2021), 20200032.
- [2] Wang, K. F.; Liu, J.-M.; Ren, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. // *Advances in Physics*. Vol. 58, 4 (2009), str. 321-448.
- [3] Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. // *Physics*. Vol. 2, 20 (2009), str. 1-8.
- [4] Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? // *The Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 104 (2000), str. 6694-6709.
- [5] Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. 3rd ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.
- [6] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [7] Spaldin, N. A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2011.
- [8] Sakurai, J.J. *Modern Quantum Mechanics*. Rev. ed. Reading: Addison – Wesley Publishing Company, 1994.
- [9] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [10] Hill, N. A.; Filippetti A. Why are there any magnetic ferroelectrics? // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 242-245 (2002), str. 976-979.
- [11] Huang, Z. J.; Cao, Y.; Sun Y.Y.; Xue, Y.Y.; Chu, C. W. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO₃. // *Physical Review B*. Vol. 56, 5 (1997), str. 2623-2626.
- [12] Lee, S.; Pirogov A.; Han, J. H.; Park, J.-G.; Hoshikawa, A.; Kamiyama T. Direct observation of a coupling between spin, lattice and electric dipole moment in multiferroic YMnO₃. // *Physical Review B*. Vol. 7 (2005), 180413.
- [13] Aikava, Y.; Katsufuji, T; Arima, T; Kato, K. Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO₃. // *Physical Review B*. Vol. 71 (2005), 184418.
- [14] Durán, A.; Guzmán, G.; Ochoa-Guerrero, C. I.; Herbert, C.; Escudero, R.; Morales, F.; Escamilla, R. Ti-doped YMnO₃: Magnetic and thermal studies at low temperature and dielectric properties at high temperature. // *Journal of Applied Physics*. Vol. 125 (2019), 034102.

- [15] Cano, A. Hidden order in hexagonal RMnO₃ multiferroics. // *Phys. Rev. B*. Vol. 89 (2014), 214107.
- [16] Ruff, E.; Krohns, S.; Lilienblum, M.; Meier, D.; Fiebig, M.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. Conductivity contrast and tunneling charge transport in the vortex-like ferroelectric domain patterns of multiferroic hexagonal YMnO₃. // *Phys. Rev. Lett.* Vol. 118 (2017), 036803.
- [17] Singh, K.; Lepetit, M.-B.; Simon, C.; Bellido, N.; Pailhes, S.; Varignon, J.; De Muer, A. Analysis of the multiferroicity in the hexagonal manganite YMnO₃. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 25, 41 (2013), 416002.
- [18] Lovesey, S.W. Axial and polar magnetism in hexagonal YMnO₃. (2023), <https://arxiv.org/abs/2305.05254>.
- [19] Lima, A.F.; Lalic, M.V. Ground-state magnetic structure of hexagonal YMnO₃ compound: A non-collinear spin density functional theory study. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 416 (2016), str. 236-240.
- [20] Radwanski, R. J.; Ropka, Z. Crystal field, spin-orbit coupling and magnetism in a ferromagnet YTiO₃. // *Acta Physica*. Vol. 5 (2007), str. 5.
- [21] Disa, A.S.; Curtis, J.; Fechner, M.; Lliu, A.; von Hoegen, A.; Först, M.; Nova, T.F.; Narang, P.; Maljuk, A.; Boris, A.V.; Keimer, B.; Cavalleri, A. Photo-induced high-temperature ferromagnetism in YTiO₃. // *Nature*. Vol.617 (2023), str. 73–78.
- [22] Schmitz, R.; Entin-Wohlman, O.; Aharony, A.; Mueller-Hartmann, E. Orbital order, anisotropic spin couplings, and the spin-wave spectrum of the ferromagnetic Mott insulator YTiO₃. // *Ann. Phys.* Vol. 14 (2005), 626; *Ann. Phys.* Vol. 16 (2007), 425.
- [23] Solovyev, I.V. Superexchange Interactions in Orthorhombically Distorted Titanates RTiO₃ (R= Y, Gd, Sm, and La). // *New Journal of Physics*. Vol. 11 (2009), 093003.
- [24] Himmetoglu, B.; Janotti, A.; Bjaalie, L.; Van de Walle, C.G. Interband and polaronic excitations in YTiO₃ from first principles. // *Physical Review B*. Vol. 90 (2014), 161102(R).
- [25] Zemljak, O.; Luković Golić, D.; Počuča-Nešić, M.; Dapčević, A.; Šenjug, P.; Pajić, D.; Radošević, T.; Branković, G.; Branković, Z. Titanium doped yttrium manganite: improvement of microstructural properties and peculiarities of multiferroic properties. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 103 (2022), 807-819.
- [26] Magnetic Property Measurement System – Hardware Reference Manual, San Diego: Quantum Design, 1996.

- [27] McElfresh, M. Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements – Featuring Quantum Design’s Magnetic Property Measurement System. San Diego: Quantum Design, 1994.
- [28] Neetika Sharma; Das, A.; Prajapat, C.L.; Meena, S.S. Spin reorientation behavior in $YMn_{1-x}M_xO_3$ (M=Ti, Fe, Ga; x=0, 0.1). // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 348 (2013), str. 120-127.