

# Magnetoelektrični multiferoiki

Sara Lisjak Tavčar

Mentor: Matej Pregelj

Seminar, 3. letnik

Oddelek za fiziko, FMF, UL, 2022/2023

## **Povzetek**

V seminarju obravnavam magnetoelektrične multiferoike, materiale, kjer se razvijeta feroelektrični in magnetni red. Za začetek jih klasificiram glede na vrsto magnetizma, nato podrobneje opišem feroelektričnost in magnetizem v trdni snovi ter raziskane sklopitve med pojavoma, ki omogočajo nove tehnološko relevantne lastnosti.

# 1 Uvod

## 1.1 Zgodovinski uvod

Od leta 1865, ko je Maxwell predstavil svoje štiri enačbe vemo, da obstaja povezava med magnetnim poljem in premikajočimi se naboji ter sklopitev med pojavoma. Prvi opazhen magnetoelektrični efekt sega v leto 1888, ko je Röntgen opazil, da se dielektrični material ob premiku v električnem polju magnetizira [2]. Kar je vodilo do vprašanja, ali obstajajo materiali, v katerih lahko soobstajajo magnetni in električni dipolni momenti. Raziskovanje sklopitve in soobstoja magnetnih in električnih redov v trdnih snoveh se je začelo v 50ih letih prejšnjega stoletja in je aktivno še danes, s ciljem najti tehnološko relevantne sklopitve pri sobnih temperaturah.

## 1.2 Klasifikacija

Feroiki so materiali, ki imajo na mikroskopski skali sposobnost ureditve domen, ki jih lahko spreminjamo z zunanjim poljem. Med te sodijo feromagnetni, feroelektrični, feroelastični in ferotorzični materiali. Multiferoik je material, ki vsebuje dva ali več izmed feroelektričnih, feromagnetnih, ferotorzičnih ali feroelastičnih mehanizmov, sklopljenih med seboj [4]. Magnetoelektrični so tisti materiali, v katerih lahko magnetno in električno fazo spreminjamo drugo z drugo, razlog za tem pa je v sklopitvi med fazama. Sprememba ene faze s tem lahko direktno vpliva na drugo, kar lahko privede do novih, atipičnih lastnosti materiala.

V nadaljevanju so ključnega pomena naslednji pojmi:

Električni dipolni moment (1) kaže od negativnega naboja v točki  $\mathbf{r}_1$ , k pozitivnemu, v točki  $\mathbf{r}_2$ , ki skupaj tvorita električni dipol (par enako velikih, a nasprotno predznačenih nabojev).

$$\mathbf{p} = e(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (1)$$

Naslednja količina je magnetni moment, ki je v atomu vsota tirnega (2) in spinskega prispevka (3). Omenjene količine so osnovni naboj  $e_0$ , masa elektrona  $m_e$ , giromagnetno razmerje  $\mathbf{g}$  z vrednostjo približno 2 in smer vrstilne količine  $\mathbf{l}$  ter spina  $\mathbf{S}$ .

$$\mu_l = -\frac{e_0}{2m_e}\mathbf{l} \quad (2)$$

$$\mu_s = \frac{ge}{2m}\mathbf{S} \quad (3)$$

Gostota električnih dipolnih momentov na enoto prostornine je polarizacija (4), ki nam pove, da se v dielektrikih pod vplivom zunanjega električnega polja dipoli uredijo tako, da v povprečju kažejo v smer polja. Omenjene količine so dielektrična konstanta  $\epsilon_0$  in dielektričnost  $\epsilon$ .

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} = \frac{d\mathbf{p}}{dV} \quad (4)$$

Analogno je gostota magnetnih momentov podana z magnetizacijo (5), ki jo lahko spreminjamo z zunanjim magnetnim poljem. Sorazmernostni koeficient je susceptibilnost  $\chi$ .

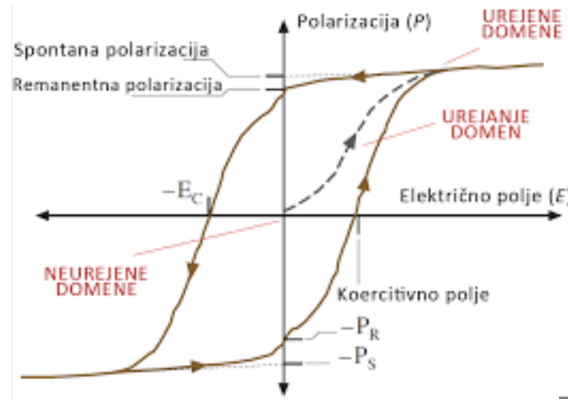


Figure 1: Prikaz histerenzne krivulje, ki je odvisna od temperature in lastnosti domen, ki v električnem polju na novo nastajajo in se orientirajo v smeri polja. Analogno velja za magnetizem, kjer se ob prehodu iz paramagnetnega v feromagnetno (antiferomagnetno) stanje zlomi simetrija inverzije, vendar ne vedno.

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} = \frac{d\mathbf{m}}{dV} \quad (5)$$

Razlog za nastanek feroelektričnosti in feromagnetizma se na atomski skali razlikuje. Feroelektričnost je sposobnost materiala, da se v njem električni dipoli spontano uredijo ob prisotnosti zunanjega električnega polja (Slika 1). Poimenovan je po analogiji s feromagnetizmom, kjer se ob prisotnosti zunanjega polja uredijo magnetne domene [4].

Magnetni multiferoiki so materiali, ki imajo zmožnost aktivacije dveh ali več magnetnih (antiferomagnetnih) in feroelektričnih stanj hkrati. Vzrokov za pojav je več (Slika 2), eden izmed prototipskih razlogov za nastanek magnetizma in feroelektričnosti je polnjenje atomskih d-podlupin. Te so za prehodne kovine zunanje ali valenčne in vsebujejo do 10 elektronov, ki so na jedro najšibkeje vezani. Magnetizem v prehodnih kovinah je posledica delno zapolnjene d-podlupine, za nastanek feroelektričnosti pa je ponavadi potrebno, da je prazna, zato lahko v naravi skoraj izključno naletimo le na materiale, kjer se pojava izključujeta [5].

Če sta pojava neodvisna, oziroma se pojavita pri različnih temperaturah, uvrščamo multiferoik v kategorijo tipa 1. Sklopitev med pojavoma je majhna ali je ni, vzrok za feroelektričnost so mehanizem prostega elektronskega para, geometrični mehanizem in mehanizem ureditve naboja, ki jih opišem v poglavju feroelektričnost. Nasprotno, za multiferoike tipa 2 velja, da magnetizem in feroelektričnost nastopita hkrati in je sklopitev med pojavoma močnejša [3]. Magnetizem je v tem primeru tipično frustriran, kar pomeni, da pride do tekmovanja katera magnetna ureditev je ugodnejša. Da pride do sklopitve, mora magnetni red zlomiti simetrijo inverzije. Tip 2 je značilen za nizke temperature reda 50K, zaradi magnetoelektrične sklopitve tem materialnom rečemo tudi magnetoelektrični multiferoiki.

Za magnetoelektrične multiferoike velja, da magnetna ureditev (zlom inverzije) inducira feroelektričnost oz. polarizacijo v materialu. Zlom inverzije lahko povzročijo tudi mehanizmi drugega izvora, kot so ferolastičnost ali ferotorzičnost, ki so svoja vrsta multiferoikov.

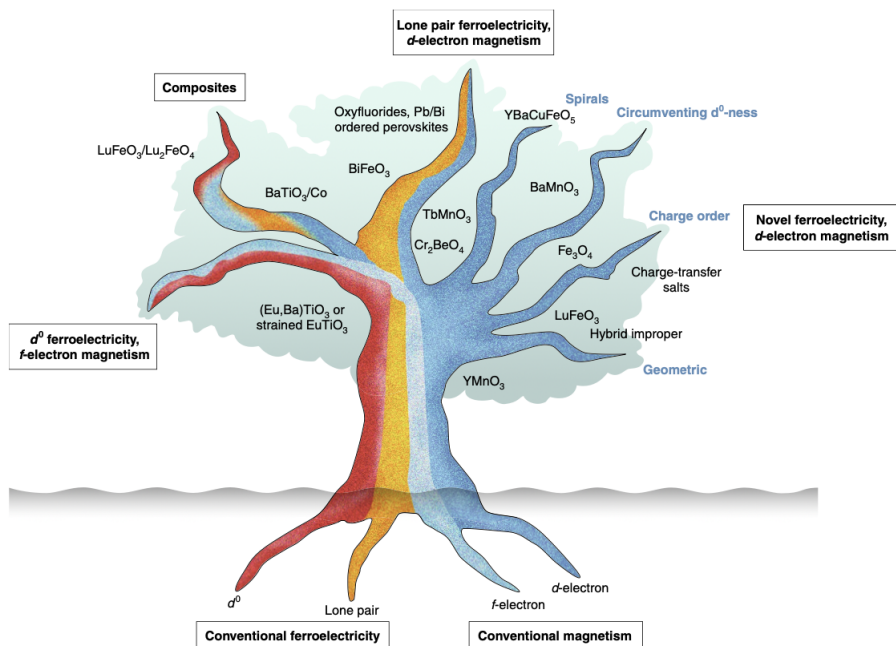


Figure 2: Drevo prikazuje klasifikacijo multiferoikov glede na vzrok za nastanek feroelektričnosti in magnetizma. Cilj obravnave tega seminarja je desna polovica drevesa, saj je leva še iz vidika aplikacij neraziskna. Na sliki so (levo zgoraj) kot kompoziti označeni materiali, ki so spojine več materialnov, ki šele kot skupek predstavljajo multiferoik.

## 2 Magnetizem

### 2.1 (Anti)Feromagnetizem

Feromagneti so materiali, katerih visokotemperaturna neurejena, tako imenovana paramagnetna, faza nima magnetizacije, nizko temperaturna faza pa ima magnetni red in spreminjajočo magnetizacijo. Makroskopski pojav magnetizacije je posledica ureditve magnetnih dipolnih momentov posameznih atomov [9].

Za feromagnetno ureditev velja, da so si spini vzporedni, pri antiferomagnetni ureditvi pa sosednji spini kažejo v nasprotnih smereh. Za feromagnete materialne temperaturo, pri kateri se vzpostavi magnetni red imenujemo Curijeve  $T_C$ , za antiferomagnete pa Neelova temperatura  $T_N$  (Slika 3).

Najmočnejša sklopitev med spinskimi momenti je tako imenovana Heisenbergova izmenjalna interakcija, ki je po naravi izotropna (6).

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (6)$$

$\mathbf{S}_i$  in  $\mathbf{S}_j$  sta sosednja si spina in  $J_{ij}$  je izmenjalni integral med njima.

Po jakosti je naslednji najmočnejši tip interakcije, če ni prepovedi iz simetrijskih vzrokov, neizotropna antisimetrična Dzyaloshinskii-Moriya interakcija (11) (krajše DM), ki je bila odkrita leta 1958, ko je bila uporabljena kot razlaga šibkega magnetizma v materialu  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Interakcija izvira iz sklopitve spin-tir in preferira pravokotno orientacijo spinov. Koeficient  $D_{ij}$  opisuje orientacijo sklopitve.

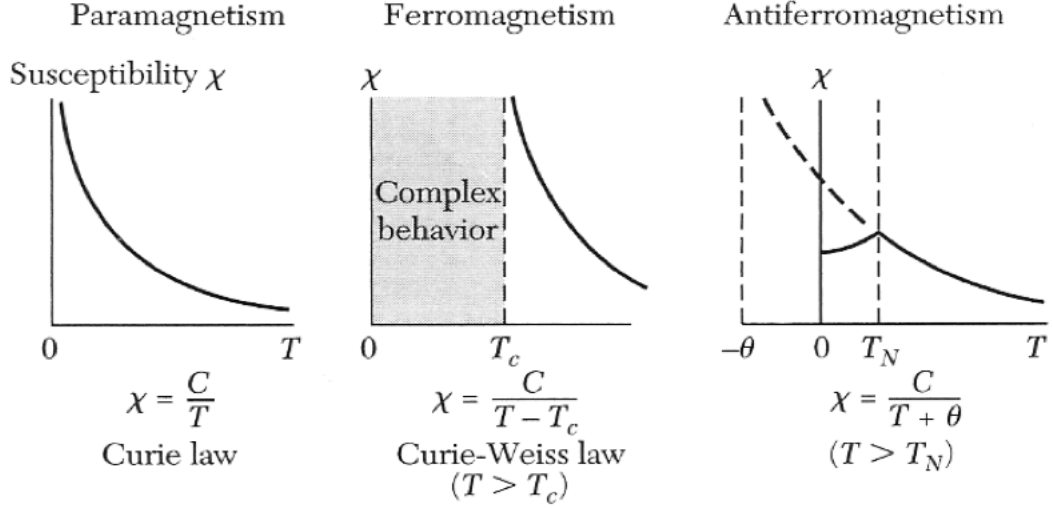


Figure 3: Levo je odvisnost susceptibilnosti od temperature, katere odvisnost za paramagnetne materiale opiše Curijev zakon za celotno definicijsko območje. Za feromagnetne materiale na sredinskem grafu velja Curie-Weissovo zakon, kjer je celotno magnetno polje  $B + \lambda M$  in Curijeva temperatura določena prek zveze:  $T_C = \frac{C\lambda}{\mu_0}$ . Desno je antiferromagnetno stanje, kjer ponovno velja Curie-Weissovo zakon s spremenjeno tipsko temperaturo [11].

Eksperimentalno se je izkazalo, da je zaradi majhnega efekta v kristalih težko merljiva. Meritve velikostnih redov in orientacije so do sedaj merili z rentgensko praškovo difrakcijo, Brillouinovim sipanjem ali nevronskim sipanjem, kjer so manjkajoče podatke določili s pomočjo lastnosti materialov. Izmerjena DM interakcija je tipično red velikosti šibkejša od Heisenbergove.

Izpejava hamiltonijana za DM interakcijo, prek 2. reda perturbativne motnje za sklopitvev spin-tir, kjer je koeficient  $\lambda$  je sorazmeren sklopitvi.

$$\delta E = \sum_m \left[ \frac{\langle n | \lambda \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i | m \rangle 2J(mn'nn') \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{E_n - E_m} + \frac{2J(nn'mn') \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \langle m | \lambda \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i | n \rangle}{E_{n'} - E_{m'}} \right] +$$

(7)

$$\sum_{m'} \left[ \frac{\langle m' | \lambda \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j | m \rangle 2J(m'nn'n) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{E_{n'} - E_{m'}} + \frac{2J(n'nmm'n) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \langle m' | \lambda \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j | n' \rangle}{E_{n'} - E_{m'}} \right]$$

(8)

$$\delta E = 2\lambda \sum_m \left[ \frac{2J(nn'mn')}{E_n - E_m} \langle n | \mathbf{L}_i | m \rangle \cdot [\mathbf{S}_i, (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)] \right] + 2\lambda \sum_{m'} \left[ \frac{2J(nn'nmm')}{E_{n'} - E_{m'}} \langle n' | \mathbf{L}_j | m' \rangle \cdot [\mathbf{S}_j, (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)] \right]$$

(9)

$$= 2i\lambda \sum_{m,m'} \left[ \frac{2J(nn'mn')}{E_n - E_m} \langle n | \mathbf{L}_i | m \rangle - \frac{2J(nn'nm')}{E_{n'} - E_{m'}} \langle n' | \mathbf{L}_j | m' \rangle \right] \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$$
(10)

$$H = \mathbf{D}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$$
(11)

### 2.1.1 Frustracija

Frustracija je pojav, ko v antiferomagnetnih magnetnih sistemih ne moremo minimizirati vseh interakcij med spini - govorimo o temovanju med interakcijami [1]. Za magnetne momente, ki so med seboj neodvisni velja, da je magnetna susceptibilnost sistema dana z enačbo (12),

$$\chi \propto \frac{1}{T}$$
(12)

za primere, ko je med njimi prisotna interakcija pa z enačbo (13).

$$\chi \propto \frac{1}{T - \theta}$$
(13)

Ko je med spini prisotna interakcija, ločimo primer brez frustracije,  $T_C = \theta$  in s frustracijo  $T_C < \theta$ , saj tekmovanje med nasprotujočimi si interakcijami potlači temperaturo urejanja.  $\theta$  predstavlja jakost interakcije.

Neodvisni spini so urejeni poljubno, ko je geometrija spinske mreže drugačna pa lahko pride do njeasnosti, katera orientacija (gor ali dol) je preferenčna. Na (Slika 3) je razvidno, da je v desnem spodnjem krajišču možno, da se sosednji spin orientira v smeri dol ali gor, saj nima očitne preferenčne orientacije, kot jo ima v kvadratu, kjer je možno celo strukturo urediti tako, da si vsi spini kažejo nasproti. Med spini se pojavi tekmovanje in orientira se tako, kot je ugodnejše. V primeru trikotne mreže, je tako potrebno upoštevati še orientacije ostalih spinov, ki vsi skupaj določajo osnovo oziroma najugodnejše magnetno stanje. Analogno velja za spinske verige (Slika 4), kjer poleg interakcije med najbližjimi sosedi upoštevamo tudi interakcijo med naslednjimi najbližjimi sosedi. Posledica frustracije so kompleksne magnetne strukture, ki lahko zlomijo simetrijo inverzije.

Spinska veriga s feromagnetno interakcijo (koeficient sklopitve  $J < 0$ ) med sosednjimi spini, zahteva ravnovesno stanje z vsemi spini usmerjenimi paralelno. V primeru antiferomagnetne interakcije med naslednjimi najbližjimi sosedi (sklopitveni koeficient  $J' > 0$ ) taka ureditev ni več ugodna in v kolikor je prispevek dovoljšen, se vzpostavijo spinske spirale - vzdolž verige [1].

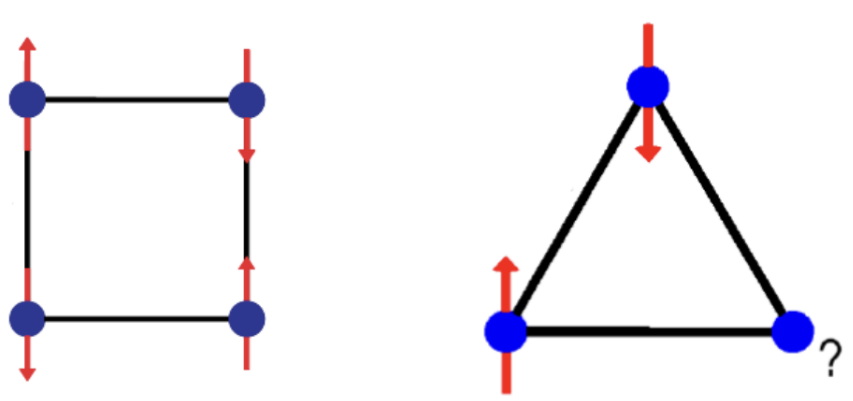


Figure 4: Obravnavamo antiferomagnetno interakcijo. Levo: Nefrustriran sistem, kjer si vsi sosednji spini kažejo nasproti. Desno: Frustriran sistem, spin v krajišču označenem z (?) je nedoločena, saj ne mora kazati nasprotno obema spina hkrati.

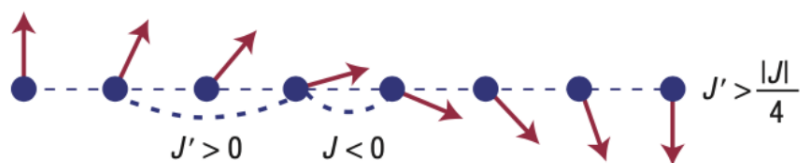


Figure 5: Prikazan je primer spinske verige, kjer pri obravnavi sklopitvene interakcije upoštevamo prva dva najbližja soseda.

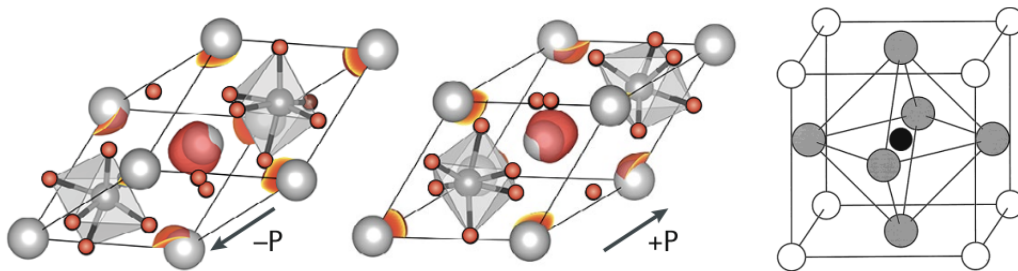


Figure 6: Levo: Prikaz inducirane električnega momenta ob zlomu simetrije perovskita. Železni ioni so temnosivi, obkroženi z rdečimi kisiki. Bizmutovi ioni so v ogljiščih in imajo prost elektronski par. Ob zlomu inverzije se preuredijo. Desno: Primer strukture perovskita ( $ABO_3$ ), B predstavlja črn element v centru, A v centrih ploskev in O atome v ogljišču.

## 3 Feroelektričnost

Feroelektriki so snovi, pri katerih se ob prisotnosti zunanega električnega polja ob določeni temperaturi uredijo električni dipoli oziroma se snov električno polarizira. Pri visokih temperaturah, nad Curiejevo se obnašajo kot navadni dielektriki, v katerih polarizacijo inducira zunanje električno polje. Ta ima ob odsotnosti polja vrednost 0. Pod to temperaturo je faza s spontano polarizacijo, katere usmeritev lahko nadzira zunanje električno polje (Slika 1). Feroelektriki kristalizirajo brez simetrije inverzije ali se ta zlomi šele ob vzpostavitvi feroelektričnosti ter imajo električni dipolni moment. Podobno kot feromagnetni so sestavljeni iz domen. V nadaljevanju nas zanimajo mehanizmi (Slika 2), ki v multiferoikih lahko doprinesejo feroelektrični prispevek [6].

### 3.1 Mehanizmi feroelektričnosti

#### 3.1.1 d-podlupine

Za nastanek magnetizma v kovinah prehodnih elementov je bistveno, da so valečne podlupine (d ali f) delno zasedene, saj je v primeru popolne zasedenosti vsota spinov valenčnih elektronov 0 in sistem nima magnetni momentov.

#### 3.1.2 Feroelektričnost zaradi prostih el. parov, d-lupinski magnetizem

Perovskiti so materiali s kristalno strukturo, ki zadoščajo kemijski formuli ( $ABX_3$ ) (Slika 6). Za feroelektričnost v perovskitih, kot ( $BiFeO_3$ ), velja, da k pojavu prispevajo bizmutovi  $6s^2$  prosti elektroni. Sorodne perovskitne materiale so laboratorijsko sintetizirani perovskiti, oblike ( $BiXO_3$ ), kjer je  $X$  prehodna kovina, ki kljub enaki razporeditvi valenčnih elektronov včasih nimajo feroelektričnega potenciala [7]. Magnetizem je posledica delno zapolnjene d-podlupine.

#### 3.1.3 $d^0$ feroelektričnost, f-lupinski magnetizem

Kovinski oksidi prehodnih kovin, v katerih so d-lupine prehodnih kovin prazne so feroelektrični. Pozitivni ioni in negativni oksidni ioni tvorijo skupke podobne molekulam,



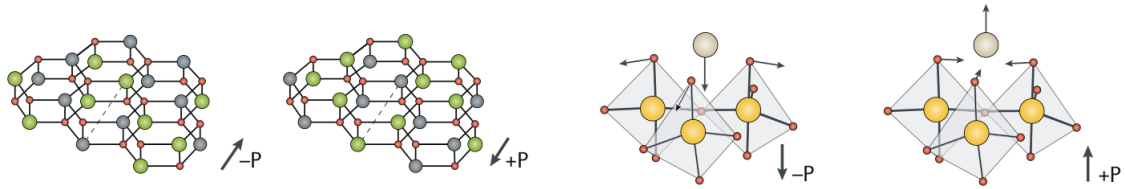


Figure 7: Levo: Primer feromagnetizma generiranega z električnim nabojem. Desno: Primer geometrijskega zloma simetrije kristala in in usmeritev polarizacije.

ki v kristalni strukturi zmaknejo centre anionov in kationov ter povzročijo polarizacijo. (Mehanizem sklopitve molekul je na nek način kovalentna vez).

### 3.1.4 Atipična feroelektričnost, d-lupinski magnetizem

Magnetna ureditev lahko inducira feroelektričnost in ker je v tem primeru mehanizem magnetne narave ime magnetoelektrični multiferoiki. Razlog za nastanek feroelektričnosti je odmik centra inverzije, zaradi vzpostavitve magnetnega reda.

Spinska spirala zlomi simetrijo inverzije in s tem omogoči vzpostavitev električne polarizacije. Te uvrščamo med nekonvencionalne feroelektrike (tip 2), ker polarizacija ni primarnega izvora, temveč inducirana prek magnetizma. Vrednost polarizacije je majhna, reda nekaj  $\frac{\mu C}{cm^2}$ , vendar je magnetoelektrična sklopitev močna, saj je feroelektričnost direktna posledica magnetizma.

V geometrijsko povzročenih feroelektrikih pride do zloma simetrije kot posledica zamika poliedra, ki so ali polarni ali postanejo po sklopitvi s sekundarnim popačenjem (drugo strukturo). Sledi, da je razlog za polarizacijo rotacijsko popačenje (preureditev) strukture. Zadnja vzrok za nastanek atipične feroelektričnosti so elektronski naboji [7], kjer so ionski prispevki dveh ionskih komponent z zunanjimi ioni pri visokih temperaturah delokalizirani in se lokalizirajo, ko se ta zniža (Slika 7). Magnetizem je v obeh primerih posledica delno zapolnjenih d-podlupin.

## 3.2 Magnetoelektrična sklopitev in prosta energija

Relativistično gledano je transformacija električnega polja in s tem polarizacije invariantna na inverzijo časa in spremeni predznak pri inverziji koordinat [2]. Za magnetno polje in magnetizacijo velja nasprotno. Sledi, da je linearna sklopitev med poljema z upoštevanjem Maxwellovih enačb možna le, ko sta obe polji časovno in krajevno odvisni. V tem primeru je krajeni odvod  $\mathbf{E}$  sorazmeren časovnemu odvodu  $\mathbf{B}$  ter obratno.

Ključni vzrok za magnetoelektričnost se skriva v sklopitvah, ki so magnetnega izvora, kar pomeni, da feroelektričnost povzroči neposredno magnetizem. Polarizacija je v kristalu podana prek proste energije s komponentama magnetnega  $H_i$  in električnega polja  $E_i$ , ki delujeta na sistem. V primeru, ko se sistem odzove v zunanjem električnem poljem, se komponenta električnega polja  $H_j$  in  $E_j$  nanaša na to [3]. Ob upoštevanju predpostavk, da je material neskončen, homogen in ni pod vplivom zunanjih sil, lahko električne in magnetne prispevke k prosti energiji zapišemo:

$$-F(E, H) = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}E_iH_jH_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2}H_iE_jE_k + \dots \quad (14)$$

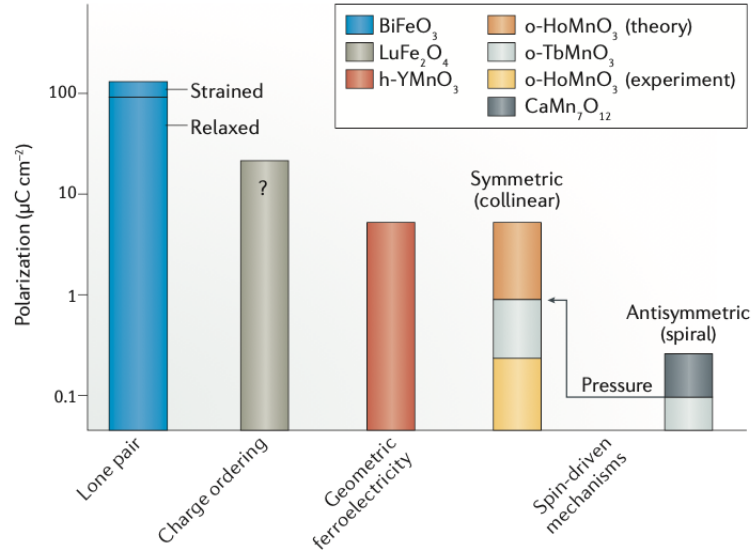


Figure 8: Primerjava velikostnih redov inducirane polarizacije, za različne interakcije. Spinski mehanizmi imajo najnižje vrednosti, vendar se ob prisotnosti tlaka strukture deformirajo tako, da so si ioni med seboj bližje in se vrednosti polarizacije znatno poveča. Povdariti gre, da vsi materialni na sliki niso še v uporabi in so vrednosti teoretične (legenda). Atipične vrste feroelektričnosti imajo večje vrednosti inducirane polarizacije.

Prvi člen opiše električni odziv na električno polje, kjer  $\epsilon_{ij}(T)$  predstavlja relativno dielektričnost, drugi člen je ekvivalent prvemu za magnetno polje, tretji opiše linearno magnetoelektrično sklopitev in ostali člen predstavljajo popravke višjih redov. Za opis magnetoelektričnih efektov je potrebno poznati  $P_i(H_j)$  ali  $M_i(E_j)$ , ki ju dobimo z odvajanjem energije po  $E$  (15) in po  $H$  (16).

$$P_i = \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad (15)$$

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k + \dots \quad (16)$$

V nadaljevanju nas zanima, kakšni mehanizmi, gledano mikroskopsko omogočajo magnetoelektrično sklopitev multiferoikov.

### 3.2.1 Inverzni Dzyaloshinskii-Moriya mehanizem

Inverzni Dzyaloshinskii-Moriya (krajše IDM) temelji na DM interakciji [10] in zahteva, da se antiferomagnetno urejeni spini premaknejo iz antiparalelne stabilne ureditve, kar se kot skupek v materialu odraža kot magnetizacija. Pojav je opazen v spinskih spiralah, kjer sosednji magnetni momenti niso vzporedni in v frustriranih antiferomagnetih, kot dodaten relativistični popravek zaradi sklopitve spin tir [12].

V literaturi je mehanizem IDM opisan na primeru ( $\text{GdFeO}_3$ ), kjer sta Dzyaloshinskii-Moriya koeficienta  $D_{ij}$  za sosednja si spina nasprotnega predznaka ( $D_{12} = -D_{23}$ ) (Slika 9). Sledeči si magnetni momenti se uredijo tako, da je koeficient nasprotnega predznaka in veriga, katere skupna magnetna in potencialna energija kristala sta nižji. Velikost vek-

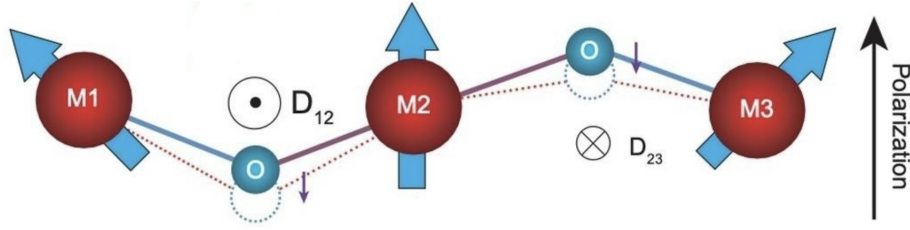


Figure 9: Delovanje inverznega DM mehanizma. Z M1, M2, M3 so označeni magnetni momenti ionov prehodnih kovin, ki se ob delovanju drug na drugega zasučejo iz ravnovesne lege. Ob nadaljnjem iskanju nove ravnovesne lege se ponovno nekoliko izmaknejo, smer določa koeficient  $D_{ij}$ , kar na sliki predstavljajo majhne črne puščice.

torja  $\mathbf{D}$  je sorazmerna premiku vezi med magnetnima momentoma (ionov), kar deluje kot zlom centra simetrije.

Vektor polarizacije:

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (17)$$

Interakcija temelji na spinskem navijanju oziroma sukanju (zamik orientacij sosednjih spinov), do česar pride, ko sklopljena spina nista paralelna ali antiparalelna. Tipično se vzpostavi magnetni red take vrste pri zelo nizkih temperaturah, do zasuka sosednjih magnetnih momentov pa tipično pride ko sta spina pod kotom zaradi tekmovanja med dvema antiferomagnetnima ali antiferomagnetno in feromagnetno interakcijo. Kristalna struktura se z namenom zmanjšanja energije kristala spremeni na način, ki hkrati uredi naboje in posledično privede do makroskopske električne polarizacije.

Pojav še ni opažen pri sobnih temperaturah (tipsko pod 100K - Neelova temperatura materiala), vendar je na področju možnost izboljšav. Z kemikalnimi dopiranjem tlačnimi efekti je možno trdne snovi deformirati in posledično zmanjšati razdalje med magnetnimi momenti. Z odkrivanjem novih materialov se razkrivajo možnosti, kjer je temperatura prehoda lahko višja.

### 3.2.2 Izmenjalna strikcija

Za razliko od DM interakcije je simetrična izmenjalna interakcija nerelativističen primer spinskomrežne sklopitve.

Obravnavamo kvazi 1D verigo (v literaturi je naveden primer  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ ) [1], v kateri so ioni razporejeni -Co-Mn-Co-Mn-... Za pare sosednjih magnetnih momentov opisano velja, da je simetrija med parom [Co(gor)-Mn(gor)] in parom [Co(dol)-Mn(dol)] lomljena. Velja, da je razdalja med paralelnima spinoma manjša od antiparalelnih. Do spremembe razdalje pride, ker želi sistem znižati magnetno energijo na račun elastične in zato se magnetni ioni premaknejo (Slika 10). Vzdolž verige zaradi premika ionov se kot posledica opisane porazdelitve pojavi polarizacija, odvisna le od izmenjalne interakcije med momenti.

$$\mathbf{P} \propto K(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (18)$$

Interakcija je po velikosti večja od sklopitve spin-tir, ampak neodvisna od usmeritve spinov (enačba, ker ni vektorski produkt).

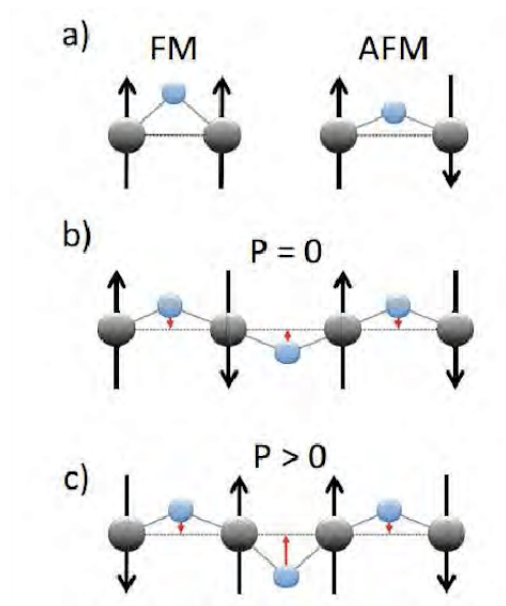


Figure 10: Koeficient  $J$  označuje izmenjalni integral za prve sosede in  $J'$  za druge sosede. Za  $J > 0$  je snov feromagnetna, za  $J = 0$  je paramagnetna (spina nista sklopljena) in za  $J < 0$ .

## 4 Uporaba

Namen raziskovanja magnetoelektričnih multiferoikov je uporaba v tehnologiji, na področju mikroelektronskih naprav. Primer uporabe bi lahko bil, da aktiviramo magnetno polje prek napetosti (električnega polja) namesto električnega toka in s tem zmanjšamo potrebno energijo saj je proces hitrejši in na primer uporaben v spominskih enotah [8]. Mikroskopsko gledano, vsak elektronski spin preklopi natanko za  $1 \mu_B$  magnetizacije na podatkovni bit. Električni tok potreben za proces narašča linearno s količino. Energija potrebna za tak proces je okrog 10fJ, kar je več kot energija potreba za podoben proces v multiferoični napravi, ki znaša okrog 1aJ. Pojav je bil najprej demonstriran na ( $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ ).

Naslednje pomembno odkritje je sprememba orientacije magnetnega reda s pomočjo električnega polja, ki so jo izvedli na perovskitih prehodnih kovin, kar je možno, ko je med spini izmenjalna interakcija in je  $T < 100\text{K}$ .

Nova odkritja so ključna za raziskovanje novih mehanizmov za magnetoelektrične sklopitve, ki bi jih lahko uporabljali kot dinamično preklapljanje pri radio sprejemnikih ali podobnih napravah, z željo nadzirati visoko frekvenčne sunke v multiferoikih.

Aplikativna raziskovanja so dandanes še vedno v zametkih in v prihodnosti bo za napredek v aplikacijah, ki sem jih navedla, potreben preskok iz teoretičnih obravnav [3].

## 5 Zaključek

S seminarjem sem poskusila predstaviti magnetoelektrične multiferoike in mehanizme, odgovorne za delovanje teh na mikroskopski ravni. Kljub napredku, obstaja na področju raziskav še vprašanje, ali so do sedaj najmočnejše sklopitve uporabne v tehnologiji. Cilj

raziskav ostaja enak, najti magnetoelektrične multiferoike, ki bi bili uporabni pri sobnih temperaturah in s tem tehnološko relevantni.

## Kazalo vsebine

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>2</b>
1.1	Zgodovinski uvod . . . . .	2
1.2	Klasifikacija . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Magnetizem</b>	<b>4</b>
2.1	(Anti)Feromagnetizem . . . . .	4
2.1.1	Frustracija . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Feroelektričnost</b>	<b>8</b>
3.1	Mehanizmi feroelektričnosti . . . . .	8
3.1.1	d-podlupine . . . . .	8
3.1.2	Feroelektričnost zaradi prostih el. parov, d-lupinski magnetizem . .	8
3.1.3	$d^0$ feroelektričnost, f-lupinski magnetizem . . . . .	8
3.1.4	Atipična feroelektričnost, d-lupinski magnetizem . . . . .	9
3.2	Magnetoelektrična sklopitev in prosta energija . . . . .	9
3.2.1	Inverzni Dzyaloshinskii-Moriya mehanizem . . . . .	10
3.2.2	Izmenjalna strikcija . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Uporaba</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Zaključek</b>	<b>12</b>

## References

- [1] Sang-Wook Cheong and Maxim Mostovoy. “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity”. In: *Nature Materials* 6.1 (Jan. 2007), pp. 13–20. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat1804. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat1804>.
- [2] Shuai Dong, Hongjun Xiang, and Elbio Dagotto. “Magnetoelectricity in multiferroics: a theoretical perspective”. In: *National Science Review* 6.4 (Feb. 2019), pp. 629–641. ISSN: 2095-5138. DOI: 10.1093/nsr/nwz023. eprint: <https://academic.oup.com/nsr/article-pdf/6/4/629/38916012/nwz023.pdf>. URL: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz023>.
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. “Multiferroic and magnetoelectric materials”. In: *Nature* 442.7104 (Aug. 2006), pp. 759–765. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature05023. URL: <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [4] Manfred Fiebig et al. “The evolution of multiferroics”. In: *Nature Reviews Materials* 1.8 (July 2016), p. 16046. ISSN: 2058-8437. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.46. URL: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>.
- [5] Nicola A. Hill. “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?” In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104.29 (July 2000), pp. 6694–6709. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp000114x. URL: <https://doi.org/10.1021/jp000114x>.
- [6] R. Podgornik, A. Vilfan. *Elektromagnetno polje*. 2012. URL: [https://www.researchgate.net/profile/Rudolf-Podgornik/publication/265237219\\_Elektromagnetno\\_polje/links/5413053a0cf2fa878ad3cf83/Elektromagnetno-polje.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Rudolf-Podgornik/publication/265237219_Elektromagnetno_polje/links/5413053a0cf2fa878ad3cf83/Elektromagnetno-polje.pdf).
- [7] N. A. Spaldin and R. Ramesh. “Advances in magnetoelectric multiferroics”. In: *Nature Materials* 18.3 (Mar. 2019), pp. 203–212. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/s41563-018-0275-2. URL: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>.
- [8] Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig. “The renaissance of magnetoelectric multiferroics”. English. In: *Science* 309 (July 2005). Article, pp. 391+. ISSN: 00368075. URL: <https://link.gale.com/apps/doc/A134675144/HRCA?u=googlescholar&sid=googleScholar&xid=d38bd790>.
- [9] Wikipedia contributors. *Antiferromagnetism* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [Online; accessed 17-May-2023]. 2023. URL: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Antiferromagnetism&oldid=1135962115>.
- [10] Wikipedia contributors. *Antisymmetric exchange* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [Online; accessed 17-May-2023]. 2022. URL: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Antisymmetric\\_exchange&oldid=1117831575](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Antisymmetric_exchange&oldid=1117831575).
- [11] Wikipedia contributors. *Curie–Weiss law* — *Wikipedia, TheFree Encyclopedia*. [Online; accessed 17-May-2023]. 2023. URL: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Curie%E2%80%93Weiss\\_law&oldid=1149128743](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Curie%E2%80%93Weiss_law&oldid=1149128743).
- [12] Wikipedia contributors. *Spin canting* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [Online; accessed 17-May-2023]. 2022. URL: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Spin\\_canting&oldid=1114268976](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Spin_canting&oldid=1114268976).