

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

სადოქტორო პროგრამა: ფიზიკა

გიორგი ხაზარაძე

მაგნიტური და მაგნიტოელექტრული თვისებების შესწავლა Y-ტიპის
ჰექსაფერიტის მონოკრისტალებში

ფიზიკის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარმოდგენილი დისერტაცია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ალექსანდრე შენეგელაია
ფიზიკა-მათემატიკის
მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი

თბილისი
2020 წელი

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Faculty of Exact and Natural Sciences

Doctoral Program: Physics

Giorgi Khazaradze

Magnetic and Magnetoelectric Properties of Y-type Hexaferrite Single Crystals

The thesis work is performed to obtain a PhD academic degree in Physics

Scientific Supervisor: Alexander Shengelaya
Doctor of Phys-Math Sciences, Professor

Tbilisi
2020 Year

აბსტრაქტი

თანამედროვე ტექნოლოგიებში ფართოდ გამოიყენება ელექტრული და მაგნიტური თვისებების მქონე ნივთიერებები. მაგალითად, ფეროელექტრული თვისებების მქონე ნივთიერებები გამოიყენება კომპიუტერის ოპერატიული მეხსიერების მოწყობილობებში, ხოლო ფერომაგნიტური ნივთიერებები კომპიუტერის მყარი დისკის შესაქმნელად. თანდათანობით ძლიერდება ინტერესი ელექტრული და მაგნიტური თვისებების კომბინირების, მრავალფუნქციურ მოწყობილობებში. ისეთ ნივთიერებებს, რომლებსაც ერთდროულად როგორც ფეროელექტრული, ასევე ფერომაგნიტური მოწესრიგებები გააჩნიათ, მულტიფეროიკები ეწოდებათ. არსებობს ისეთი მულტიფეროიკული ნივთიერებები რომლებშიც ფეროელექტრულ და ფერომაგნიტურ მოწესრიგებებს შორის არსებობს კავშირი. ასეთ კავშირს მაგნიტოელექტრულ კავშირს (მეკ) უწოდებენ. ნივთიერებებში მაგნიტოელექტრული ეფექტის არსებობის შემთხვევაში, მაგნიტური ველით შესაძლებელია ნივთიერების ელექტრული თვისებების შეცვლა და პირიქით, ელექტრული ველით მაგნიტურის. სამწუხაროდ, ასეთი ტიპის ნივთიერებები ძალიან იშვიათია, რადგან ფეროელექტროობის კლასიკური მექანიზმი შეუსაბამოა ფერომაგნიტურ მოწესრიგებასთან. ამიტომ, ისეთი ნივთიერებების მოძებნა, რომლებსაც გააჩნიათ დიდი მაგნიტური მომენტი და ამავდროულად ძლიერი მეკ-ი, დიდი გამოწვევაა თანამედროვე კონდენსირებული გარემოს ფიზიკაში. ასევე, ამოცანას ართულებს ის ფაქტიც, რომ პრაქტიკული გამოყენებისთვის საჭიროა ისეთი მულტიფეროიკული ნივთიერებები, რომლებსაც მეკ-ი ოთახის ტემპერატურაზე გააჩნიათ.

ახლახანს, აღმოაჩინეს რომ ჰექსაფერიტებს აქვთ პოტენციალი იყვნენ მაღალ ტემპერატურული მულტიფეროიკები. ამ ტიპის ნივთიერებებში მაგნიტური ველის საშუალებით შესაძლებელია ელექტრული მოწესრიგების ინდუცირება, რასაც თან ახლავს მეკ-ის გაჩენა. ამ თეზისში წარმოდგენილია Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის მონოკრისტალის მაგნიტური და მაგნიტოელექტრული თვისებების შესწავლის ექსპერიმენტული შედეგები.

Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის მონოკრისტალური ნიმუშები მოვამზადეთ ნაკადით ზრდის მეთოდის საშუალებით. მიღებული ნიმუშები

შევისწავლეთ რენტგენის სხივების მონოკრისტალზე გაბნევის მეთოდით (Single-Crystal X-ray Diffraction) და მიღებული შედეგების გაანალიზებით, დავადგინეთ კრისტალის მესრის პარამეტრები. მაგნიტური და მაგნიტოელექტრული თვისებები შევისწავლეთ ვიბრაციული მაგნიტომეტრის და ფერომაგნიტური რეზონანსის საშუალებით. აღმოჩნდა, რომ 400 კელვინი ტემპერატურის ქვემოთ ნივთიერება ფერომაგნიტურადაა მოწესრიგებული, ხოლო 331 კელვინ ტემპერატურაზე ნივთიერება გადადის ფერომაგნიტური მოწესრიგებიდან ხრახნისებრ სპინრ მოწესრიგებაში. მაგნიტურმა გაზომვებმა აჩვენა, რომ მეტამაგნიტური გადასვლების გამო, მაგნიტური ველის ზრდასთან ერთად დამაგნიტების მრუდი იცვლება საფეხურისებრად. ასევე, აღმოჩნდა რომ ნიმუშს მცირე კოერციტიული ველი გააჩნია, რაც მიანიშნებს რომ ნივთიერება მაგნიტურად რბილია. Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის მონოკრისტალურ ნიმუშში ფერომაგნიტური რეზონანსული ველის კუთხეზე დამოკიდებულება შევისწავლეთ ფერომაგნიტური რეზონანსის საშუალებით და გამოვთვალეთ ანიზოტროპიის ველი. მეკ-ის შესასწავლად გამოვიყენეთ ახალი მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია სტანდარტულ ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის ტექნიკაზე (დამატებული აქვს ელექტრული ველით მოდულაციის ფუნქცია). ამ მეთოდის ძირითადი იდეა მდგომარეობს შემდეგში: თუ ნიმუშს გააჩნია მეკ-ი, ელექტრული ველით მოდულაცია ნიმუშში გამოიწვევს დამაგნიტების მოდულაციას და შესაბამისად მაგნიტური ველის ინდუქციის მოდულაციას. ამ მეთოდის გამოყენებით, ჩვენ პირველად, ვაჩვენეთ რომ Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის მონოკრისტალურ ნიმუშს აქვს მეკ-ი ოთახის ტემპერატურაზე. ეს შედეგი მიუთითებს, რომ Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის მონოკრისტალურ ნიმუშში „Intermediate-II“ ფაზა, ისევე როგორც „Intermediate-III“ ფაზა არის ფეროელექტრული. და თუ ეს ასეა, „Intermediate-II“ ფაზაში მაგნიტური სისტემა უნდა იყოს ქირალური, და სპინური მოწესრიგება განივი კონუსური. ამ დაშვების შესამოწმებლად გამოვიყენეთ ნეიტრონების გაბნევის მეთოდი Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის მონოკრისტალურ შენაერთში, „Intermediate-II“ და „Intermediate-III“ ფაზებში.

აღმოჩნდა, რომ ორივე ფაზებში მაგნიტური სტრუქტურა ქირალურია, რაც ადასტურებს რომ „Intermediate-II“ და „Intermediate-III“ ფაზებში სპინური სტრუქტურა განივი კონუსურია.

მიღებული შედეგები აჩვენებს, რომ ოთახის ტემპერატურაზე Y-ტიპის $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ჰექსაფერიტს აქვს მეკი და დიდი დამაგნიტება. ეს ორი ფაქტორი ძალიან მნიშვნელოვანია მაგნიტოელექტრული მოწყობილობების შესაქმნელად.

Abstract

Functional electronic and magnetic materials form an important part of modern technology. For example, ferroelectrics materials are widely used as tunable capacitors and form the basis of ferroelectric random access memory (Fe-RAM) for computers. On the other hand, the materials most widely used for recording and storing data, such as in the hard drive, are ferromagnetic. There is an increased interest in the combination of electronic and magnetic properties in a multifunctional device. Materials in which ferroelectric and magnetic orders coexist are known as multiferroic materials. Recently, multiferroic materials have attracted unprecedented attention because such materials exhibit so-called magnetoelectric (ME) coupling. The ME coupling is of high technological relevance, since it implies that electrical properties are affected by a magnetic field or, conversely, that magnetic properties can be varied by an electric field. Therefore, the ME effect, which is the cross-correlation between electricity and magnetism, is one of the central subjects in contemporary condensed-matter science. Finding multiferroic materials with both high magnetic moment and strong ME coupling is a big challenge, however, because the traditional mechanism of ferroelectricity is incompatible with ferromagnetism. Then, the problem is how to design the multiferroic material and how to enhance its ME coupling. Moreover, for practical application of this technology, coexistence of long range magnetic and electric orders at room temperature is required.

Recently, iron oxide based materials called hexaferrites attracted attention due to their potential as high-temperature multiferroics. In these materials a magnetic field driven ferroelectricity provides non-conventional mechanism of cross coupling between magnetism and ferroelectricity with resulting ME coupling. This thesis presents experimental study of magnetic and magnetoelectric properties of Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite single crystals.

We prepared single crystals of Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite by flux growth method. They were characterized by single-crystal X-ray diffraction measurements. The crystal lattice space group and lattice parameters were determined and structure refinement

was performed. Macroscopic and microscopic magnetic and ME properties were studied by magnetometry and Ferromagnetic Resonance (FMR) measurements. It was shown that this compound exhibits ferrimagnetic order below about 400 K with additional magnetic transition from collinear ferrimagnetic phase to a proper screw spin phase below 331 K. Magnetic hysteresis measurements showed stepwise behavior of initial magnetization curve due to sequential metamagnetic transitions with increasing magnetic field. The obtained small coercivity field indicates soft magnetic behaviour.

Using FMR method in Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite we investigated angular dependence of FMR resonance field and calculated magnetic anisotropy field. In order to detect ME coupling we used recently developed novel electrically modulated magnetic resonance spectroscopy. This method is based on the standard Ferromagnetic/Electron Paramagnetic Resonance (FMR/EPR) technique combined with electric field modulation (EFM). By using this method we showed for the first time that Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite has a significant ME coupling at room temperature. This indicates that in Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ intermediate-II phase, similar to intermediate-III phase, is ferroelectric. If this is the case, intermediate-II phase should also have a transverse conical spin structure with corresponding chirality. To check this possibility, we performed neutron diffraction experiments with polarization analysis in the intermediate-II and intermediate-III phases of Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite single crystal. It was found that the chiral magnetism exists in both of these phases, which means that in contrast to previous assumptions, intermediate-II phase also has transverse conical spin structure similar to the intermediate-III phase.

Obtained results show that Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite has a rare combination of sizable ME coupling and large magnetization at room temperature, which is important for applications in magnetoelectric devices.

სარჩევი

1	შესავალი.....	1
2	ლიტერატურის მიმოხილვა.....	3
2.1	მულტიფეროიკები.....	3
2.2	პირველი ტიპის მულტიფეროიკები	4
2.2.1	გაუზიარებელი წყვილის მექანიზმი.....	4
2.2.2	გეომეტრიული მექანიზმი.....	5
2.3	მეორე ტიპის მულტიფეროიკები.....	6
2.3.1	გაცვლითი სტრიქციის მექანიზმი	6
2.3.2	ძიალოშინსი-მორეას ურთიერთქმედება.....	8
2.3.3	მაგნეტოელექტრული კავშირი.....	9
2.4	ჰექსაფერიტები	11
2.4.1	Y-ტიპის ჰექსაფერიტული შენაერთი.....	13
3	გამოყენებული ექსპერიმენტული მეთოდები.....	16
3.1	ნაკადით ზრდის მეთოდი	16
3.2	VSM ფუნქციით აღჭურვილი PPMS მაგნიტომეტრი.....	17
3.3	ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი.....	18
3.4	ფერომეგნიტური რეზონანსი	19
3.5	მაგნეტოელექტრული ეფექტის შესწავლის ახალი მეთოდი	21
3.6	ნეიტრონების გაბნევის ტექნიკა.....	23
4	მიღებული შედეგები და მათი ანალიზი.....	24
4.1	რენტგენის სხივების გაბნევის მეთოდის შედეგები.....	24
4.2	მაგნიტური გაზომვები.....	24
4.3	ფერომაგნიტური რეზონანსი.....	26
4.4	მაგნეტოელექტრული კავშირი.....	29
4.5	ნეიტრონების გაბნევის ტექნიკით მიღებული შედეგები.....	29
5	მიღებული შედეგების შეჯამება და დასკვნები	32
6	გამოყენებული ლიტერატურა.....	34

შესავალი

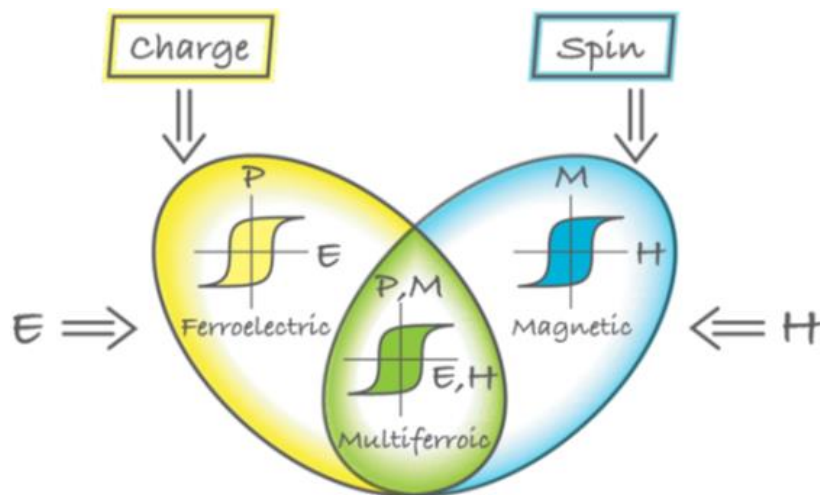
სამოციან წლებში აღმოაჩინეს ახალი ტიპის მასალები, რომლებსაც ერთდროულად აქვთ ფერომაგნიტური ფეროელექტრული მოწესრიგება. ასეთ ნივთიერებებს მულტიფეროიკები უწოდეს. ახლახანს, მკვლევარების მხრიდან გაძლიერდა ინტერესი მულტიფეროიკული ნივთიერებების მიმართ, რადგან ზოგიერთ შენაერთს აღმოაჩნდა მაგნიტოელექტრული კავშირი (მეკ) [Fiebig, 2005; Erenstein, 2006]. მეკ-ი ძალიან საინტერესო ფენომენია თანამედროვე კონდენსირებული გარემოს ფიზიკაში, რადგან საშუალებას იძლევა ელექტრული ველით მაგნიტური მოწესრიგების ცვლილების და პირიქით, მაგნიტური ველით ელექტრულის. საკმარისად ძლიერი მეკ-ის მქონე შენაერთები შესაძლებელია გამოყენებულ იქნეს სხვადასხვა ტიპის ელექტრული მოწყობილობების შესაქმნელად. მაგალითად, მეხსიერების შემნახველი მოწყობილობებისა და სენსორების შესაქმნელად [Wu, 2010; Ryan, 2013]. პრაქტიკული გამოყენებისათვის გამოსადეგი მულტიფეროიკული შენაერთების ძიება და შექმნა დიდი გამოწვევაა, რადგან არსებობს მხოლოდ რამდენიმე შენაერთი, რომლებსაც ოთახის ტემპერატურაზე ერთდროულად გააჩნიათ ელექტრული და მაგნიტური მოწესრიგებები. დღესდღეობით ერთ-ერთი ყველაზე საინტერესო შენაერთია BiFeO_3 , რადგან მას ანტიფერომაგნიტური მოწესრიგების მაღალი ტემპერატურასთან ($T_N = 650 \text{ K}$) ერთად ფეროელექტრული გადასვლის მაღალი ტემპერატურა $T_C = 1100 \text{ K}$ [Wang, 2003] გააჩნია. თუმცა, ეს შენაერთი იდეალურისგან ძალიან შორსაა, რადგან ამ შენაერთით დამზადებული მეხსიერების შემნახველი მოწყობილობის მუშაობის ხანგრძლივობა საკმაოდ მცირეა. დაბალია მისი სწრაფქმედება, აქვს დიდი დიელექტრიკული დანაკარგი და გაჟონვის დენი. აგრეთვე, შენაერთს ანტიფერომაგნიტური მოწესრიგების გამო პატარა დამაგნიტება გააჩნია. შესაბამისად, ეს შენაერთი გამოსაყენებლად არ გამოდგება. ამიტომ, მთავარი გამოწვევაა ისეთი შენაერთის მოძებნა, რომელსაც ოთახის ტემპერატურაზე აქვს პრაქტიკული გამოყენებისათვის საკმარისი დამაგნიტება და მეკ-ი.

ახლახანს, აღმოაჩინეს რომ ჰექსაფერიტებს აქვს პოტენციალი იყვნენ მაღალტემპერატურული მულტიფეროიკები [Tokura, 2014]. ფერიტებს ჰექსაგონალური სტრუქტურით ჰექსაფერიტებს უწოდებენ. ჰექსაფერიტები დაყოფილია ექვს ჯგუფად, ესენია: M, Y, Z, X, U და W. 2005 წელს პირველად, კიმურამ შეისწავლა Y-ტიპის $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ შენაერთის მაგნიტოელექტრული თვისებები [Kimura, 2005]. Y-ტიპის ჰექსაფერიტული შენაერთი ეკუთვნის $R\bar{3}m$ სივრცულ ჯგუფს და შედგება T და S სტრუქტურული ბლოკებისგან, რომლებიც განლაგებულია ჰექსაგონალური c-ღერძის გასწვრივ. ამ სივრცული ჯგუფის შენაერთებს სპონტანური ელექტრული პოლარიზაცია არ გააჩნიათ, მაგრამ Y-ტიპის $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთს c-ღერძის გასწვრივ მაგნიტური ველის H მოდებით უჩნდება მაგნიტურად ინდუცირებული ელექტრული პოლარიზაცია P [Kimura, 2005].

ლიტერატურის მიმოხილვა

2.1 მულტიფეროიკები

როგორც უკვე ავხსენით, მულტიფეროიკებად იწოდებიან ისეთი შენაერთები რომლებსაც ერთზე მეტი ტიპის მოწესრიგება გააჩნიათ. პირველად, ცნება „მულტიფეროიკი“ შემოიტანა ჰანს შმიდმა 1994 წელს [Schmid H, 1994]. არსებობს სამი ძირითადი ფეროიკული მოწესრიგება: ფერომაგნიტური, ფეროელექტრული და ფეროელასტიკური. ფერომაგნიტურ ნივთიერებებს გააჩნიათ სპონტანური დამაგნიტება. იდეალურ შემთხვევაში ფერომაგნიტის დამაგნიტებას მაგნიტურ ველში (სურ. 1) აქვს ჰისტერეზისის ფორმა (ლურჯი უბანი), ასევე ფეროელექტრიკებსაც აქვთ იგივე ქცევა ელექტრულ ველში (ყვითელი უბანი). ნივთიერებებს ფეროელასტიკური მოწესრიგება შესაძლოა გაუჩნდეთ სპონტანური დეფორმაციის შედეგად. ეს ეფექტი ფერომაგნიტიზმის და ფეროელექტრობის მექანიკური ექვივალენტია.



სურათი 1. მულტიფეროიკის სქემატური სურათი [Khomsii, 2009].

ძირითადად, ყველა მაგნიტურად მოწესრიგებული ნივთიერებისთვის მაგნიტიზმის გაჩენის მექანიზმი ერთია, მაგრამ ფეროელექტრული მოწესრიგების მექანიზმი სხვადასხვაა. ამიტომ, ფეროელექტრობის განსხვავებული მექანიზმების

გამო, არსებობს სხვადასხვა ტიპის მულტიფეროიკული შენაერთები. ფეროელექტროობის მექანიზმების გათვალისწინებით მულტიფეროიკები იყოფიან ორ ტიპად: ტიპი-I და ტიპი-II [Khomskii, 2009]. მულტიფეროიკების კლასიფიკაცია და ფეროელექტროობის მექანიზმები მოცემულია სურათ 2_ზე.

ფეროელექტროობის მექანიზმები		ნივთიერებები
Type-I	Lone pair effect	BiFeO ₃
	Geometrically driven ferroelectricity	YMnO ₃
Type-II	Exchange striction	Ca ₃ CoMnO ₆
	Antisymmetric Dzyaloshinski-Morya interaction	RMnO ₃ (R: rare earths)

სურათი 2. მულტიფეროიკების კლასიფიკაცია და ფეროელექტროობის მექანიზმები.

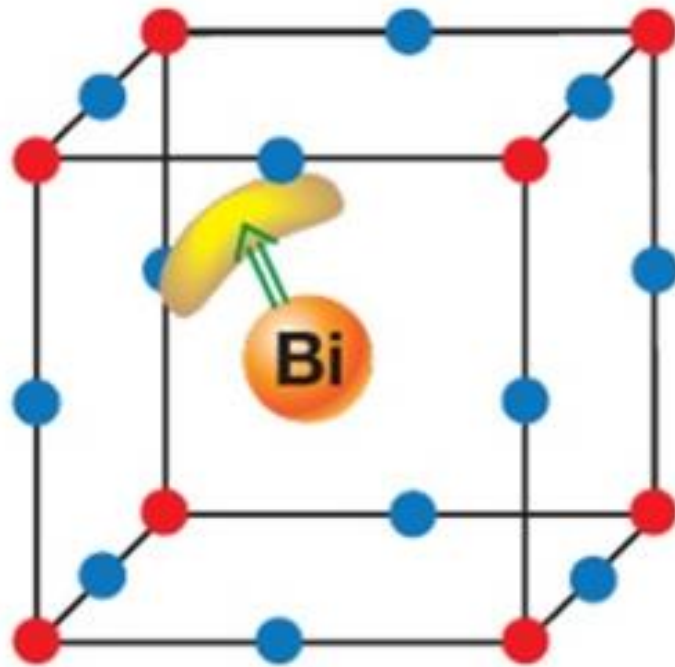
2.2 პირველი ტიპის მულტიფეროიკები

პირველი ტიპის მულტიფეროიკები მოიცავენ ისეთ მულტიფეროიკულ შენაერთებს რომლებშიც ფეროელექტროობას და მაგნეტიზმის აქვს განსხვავებული მექანიზმები. ამ შენაერთებს ფერომაგნიტური და ფეროელექტრული გადასვლის მაღალი ტემპერატურა აქვთ, მაგრამ მეკ_gი ძალიან სუსტია.

2.2.1 გაუზიარებელი წყვილის მექანიზმი

განვიხილოთ მექანიზმი რომლის საშუალებითაც BiFeO₃ შენაერთში ჩნდება მულტიფეროიკული თვისება. სურათ 2.2.1-ზე მოცემულია BiFeO₃-ის კრისტალური სტრუქტურა. Bi³⁺ კათიონს აქვს სტერეოქიმიურად აქტიური ns² გაუზიარებელი წყვილი. Bi³⁺ მართავს ნაწილობრივ შევსებულ d შრის განლაგებას (Fe³⁺) ანიონში და ხელს უწყობს მაგნეტიზმს. Bi³⁺-ის სტერეოქიმიურად აქტიური ns² გაუზიარებელი წყვილი იწვევს ბისმუტის 6p (ცარიელი) ორბიტალის ენერგეტიკული დონის ჟანგბადის 2p ორბიტალის დონის ენერგიასთან მიახლოებას. ეს პროცესი იწვევს ბისმუტის და ჟანგბადის ორბიტალების ჰიბრიდიზაციას, ამის შედეგად არაცენტრული კათიონი იწვევს მეზობელი ანიონისკენ და ჩნდება ფეროელექტროობა.

იმის გამო რომ ფეროლექტრული და მაგნიტური მოწესრიგებები დაკავშირებულია სხვადასხვა იონებთან, მეკ_ი სუსტია.

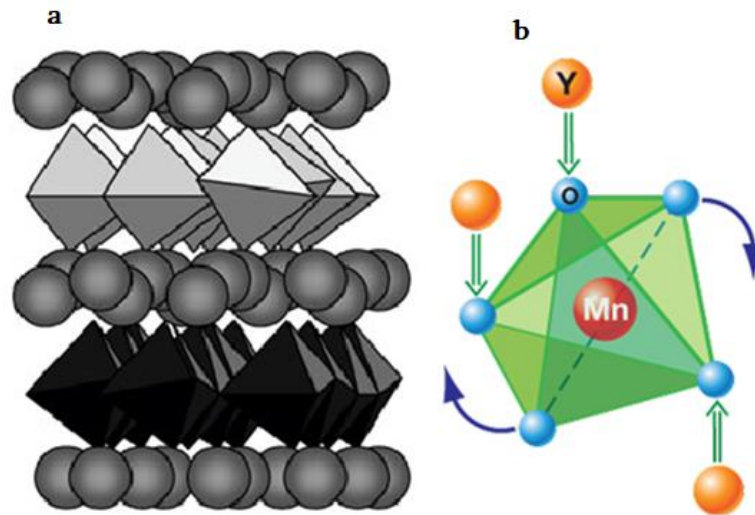


სურათი 2.2.1. BiFeO₃-ის კრისტალური სტრუქტურა. ლურჯი ფერით მოცემულია ჟანგბადის იონები, წითლით რკინის და ყვითელი რკალისებრი ფორმით $6s^2$ გაუზიარებელი წყვილი [Khomskii, 2009].

2.2.2 გეომეტრიული მექანიზმი

კიდევ ერთი მექანიზმი რომელიც იწვევს ფეროლექტრულ მოწესრიგებას არის „გეომეტრიული მექანიზმი“. ეს მექანიზმი ფუნდამენტურად განსხვავდება „გაუზიარებელი წყვილის“ მექანიზმისგან და YMnO₃ ჰექსაგონალურ მაგნეტიტში წარმოადგენს ფეროლექტროობის წარმოქმნის მიზეზს. YMnO₃ შენაერთის ჰექსაგონალური სტრუქტურა შედგება MnO₅-ს ტრიგონალური ბიპირამიდების ფენებისგან, რომლებიც გამოყოფილია Y³⁺ იონების ფენებისგან სურ. 2.2.2 a [Aken, 2004].

სისტემისათვის ენერგეტიკულად მოხერხებული მდგომარეობისათვის Y^{3+} შრებს შორის ხდება MnO_5 -ის ბლოკების მობრუნება, ამის შედეგად ჟანგბადის იონები უახლოვდება Y -ის იონებს და ყალიბდება $Y-O$ კავშირი. ამ ცვლილებების გამო, სისტემას უჩნდება ორი ქვემოთ და ერთი ზემოთ მიმართული დიპოლი (მწვანე ისრები) და სისტემა ხდება ფეროელექტრული სურ. 2.2.2 b [Khomskii, 2009].



სურათი 2.2.2: a) $YMnO_3$ შენაერთის კრისტალური სტრუქტურა, b) MnO_5 ბლოკის მობრუნების სქემატური სურათი. ლურჯი ფერით მოცემულია ჟანგბადის იონები და სტაფილოსფერით იტრიუმის, ხოლო მწვანე ისრები გამოსახავს დიპოლებს [Khomskii, 2009; Aken, 2004].

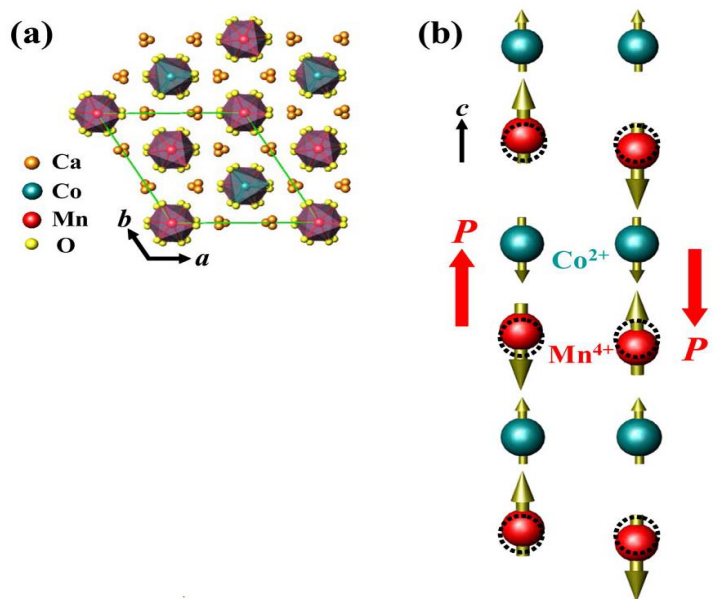
2.3 მეორე ტიპის მულტიფეროიკები

განსხვავებით პირველი ტიპის მულტიფეროიკებისგან მეორე ტიპის მულტიფეროეიებში, ფეროელექტრობას იწვევს მაგნეტიზმი. ამ შემთხვევაში მოწესრიგების ტემპერატიურა იდენტურია ორივე მოწესრიგებისთვის.

2.3.1 გაცვლითი სტრიქციის მექანიზმი

მაგნიტური ველით მართულ ფეროელექტრიკებში სისტემაზე მოდებული მაგნიტური ველი გავლენას ახდენს მაგნიტური მოწესრიგების კონფიგურაციაზე და იწვევს ფეროელექტრული თვისებების ცვლილებას. მაგნიტური მოწესრიგების ცვლილება, გაცვლითი სტრიქციის საშუალებით, იწვევს მესრის სიმეტრიის

ცვლილებას და შედეგად სისტემას უჩნდება ფეროელექტრული მოწესრიგება [Choi, 2008]. ეს მექანიზმი შესაძლებელია ნაჩვენები იქნეს $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ შენაერთის მაგალითზე, სურ. 2.3.1 a. ეს შენაერთი შედგება ერთგანზომილებიანი Co^{2+} და Mn^{4+} იონების მონაცვლეობით შედგენილი ჯაჭვისგან. მაღალ ტემპერატურებზე, 16 კელვინის ზემოთ, მანძილი იონებს შორის თანაბარია და არსებული სიმეტრიის გამო არ გვაქვს პოლარიზაცია. იმ შემთხვევაში თუ მაგნიტური იონების მუხტებს შორის მანძილი იქნება სხვადასხვა (ცვლადი), ასეთი მაგნიტური მოწესრიგება დაარღვევს არსებულ მაგნიტურ მოწესრიგებას და გაცვლითი სტრიქციის გამო გაჩნდება ელექტრული პოლარიზაცია. სურათ 2.3.1_ზე ნაჩვენებია ორი შესაძლებელი მაგნიტური მოწესრიგება, რომელიც იწვევს პოლარიზაციის გაჩენას.



სურათი 2.3.1: a) $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ შენაერთის კრისტალური სტრუქტურა და b) „up-up-down-down“ სპინური მოწესრიგების ჯაჭვი და ცვლადი იონური მოწესრიგება, რომელშიც ორი შესაძლო მიმართულების ელექტრული პოლარიზაცია ჩნდება გაცვლითი სტრიქციის გამო. ატომების პოზიციები, სისტემის მაგნიტური მოწესრიგების ცვლილებამდე, მოცემულია წყვეტილი წრეებით [Choi, 2008].

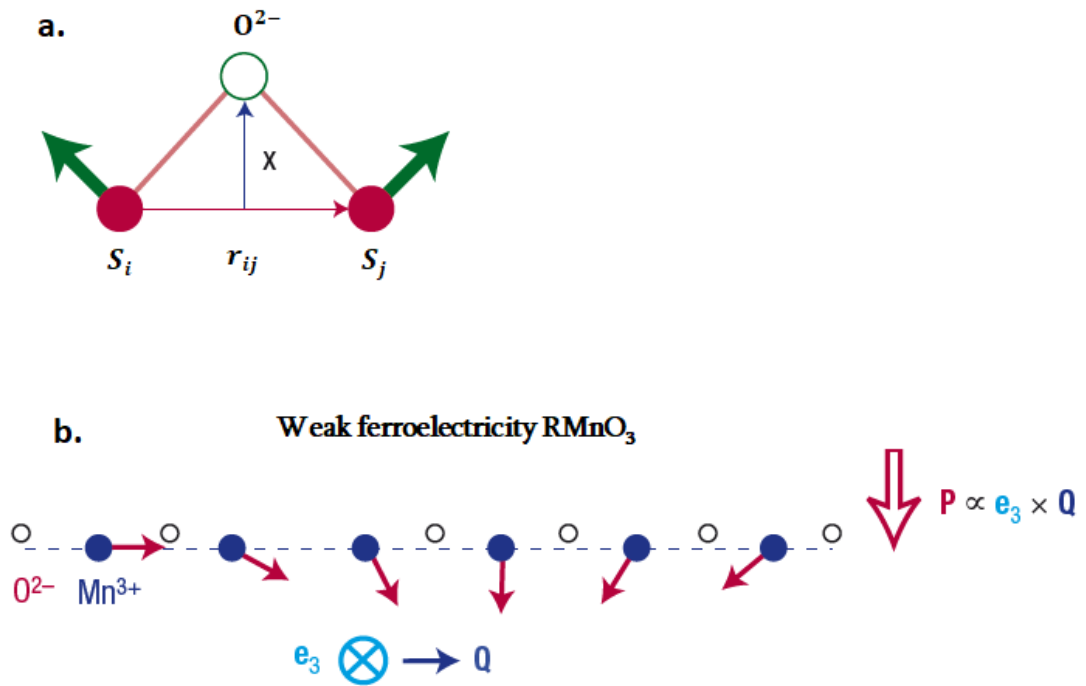
2.3.2 ძიალოშინსი-მორეას ურთიერთქმედება

კიდევ ერთი მექანიზმი რომელიც იწვევს ფეროელექტროობის გაჩენას ნივთიერებებში, არის ძიალოშინსი-მორეას ურთიერთქმედება [Dzyaloshinskii, 1960]. ეს ურთიერთქმედება არის მეზობელი S_i და S_j სპინების ურთიერთქმედების შედეგი. რაოდენობრივად ეს ურთიერთქმედება მოცემულია 2.3.2 ფორმულაში.

$$H_{DM} = D_{ij} \cdot [S_i \times S_j] \quad (2.3.2)$$

სადაც, D_{ij} არის ძიალოშინსი-მორეას ვექტორი. ეს ურთიერთქმედება რელატივისტური შესწორებაა ჩვეულებრივი არაპირდაპირი გაცვლითი ურთიერთქმედების. ამ ურთიერთქმედების სიდიდე სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედების პროპორციულია და დამოკიდებულია ორი გარდამავალი მეტალის მაგნიტურ იონებს შორის ჟანგბადის იონის პოზიციაზე. ჩვეულებრივ, ორ გარდამავალ მეტალის იონებს შორის გაცვლითი ურთიერთქმედება ხორციელდება ლიგანდების საშუალებით. D_{ij} ვექტორი პროპორციულია $x \times r_{ij}$ -ს, სადაც r_{ij} ერთეულოვანი ვექტორია რომელიც მიმართულია i და j მაგნიტური იონების დამაკავშირებელი ხაზის გასწვრივ, ხოლო x არის ჟანგბადის იონის წანაცვლება ხაზიდან. გაცვლითი ენერგია ძლიერად დამოკიდებულია x -ის მნიშვნელობაზე, ამიტომ მისი ცვლილება იწვევს ძიალოშინსი-მორეას გააცვლითი ურთიერთქმედების ენერჯის ცვლილებას. x შეიძლება გაიზარდოს ან შემცირდეს. DM გაცვლითი ურთიერთქმედება უბიძგებს ჟანგბადის უარყფით იონს სპინური ჯაჭვის მართობულად და ამ პროცესის შედეგად მიიღება სპინური ჯაჭვის მიმართ მართობული ელექტრული პოლარიზაცია. ეს პროცესი თვალსაჩინოდაა წარმოდგენილი RMnO_3 სისტემებში (სურ. 2.3.2) [Cheong, 2007].

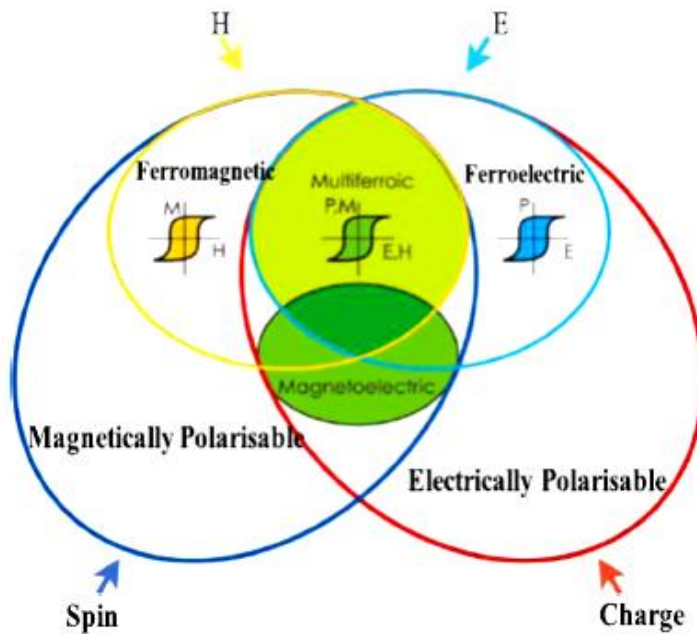
Effect of Dzyaloshinskii-Moriya interaction



სურათი 2.3.2: a) ანტისიმეტრიული ძიალოშინსკი-მორიას გაცვლითი ურთიერთქმედების ილუსტრაციული სურათი და b) სპინური ჯაჭვის მართობულად სუსტი ფეროელექტრობა შესაძლებელია ინდუცირებულ იქნეს გაცვლითი ურთიერთქმედების საშუალებით [Cheong, 2007].

2.3.3 მაგნიტოელექტრული კავშირი

მაგნიტოელექტრული კავშირი აღწერს ნივთიერებებში ელექტრულ და მაგნიტურ მოწესრიგებებს შორის კავშირს. მაგნიტოელექტრული ეფექტის დამზერა პირველად მოხდა Cr_2O_3 შენაერთში 1960 წელს [Astrov, D. 1960]. როგორც შესავალში ვახსენეთ, მულტიფეროეიკულ შენაერთებს გააჩნიათ მეკ₁, მაგრამ არა ყველა მათგანს. სურათ 2.3.3_ზე ნაჩვენებია კავშირი მულტიფეროიკებსა და მაგნიტოელექტრულ მულტიფეროიკებს შორის. ამ სურათზე ნათლად ჩანს, რომ არსებობს ხოლოდ მცირე რაოდენობის ნივთიერებები რომლებსაც გააჩნიათ მაგნიტოელექტრული თვისებები.



სურათი 2.3.3. კავშირი მულტიფეროიკებსა და მაგნიტოელექტრულ ნივთიერებებს შორის, სურათი აღებულია [Khomsikii, 2009] სტატიიდან და ადაპტირებულია ESRF-ის მიერ.

თერმოდინამიკულად მაგნიტოელექტრული ეფექტის აღწერა შესაძლებელია ლანდაუს თეორიით. ლანდაუს თეორიის მიხედვით მაგნიტოელექტრული სისტემის თავისუფალი ენერგია აღიწერება შემდეგნაირად :

$$F(E,H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$

(2.3.3.1)

სადაც F_0 არის ძირითადი მდგომარეობის ენერგია. E_i არის ელექტრული ველის კომპონენტი, ხოლო H_i მაგნიტურის. P_i^s და M_i^s სპონტანური პოლარიზაციის P^s და დამაგნიტების M^s კომპონენტებია. ϵ_0 და μ_0 ვაკუუმის დიელექტრიკული და მაგნიტური ამთვისებლობა. ϵ_{ij} და μ_{ij} დიელექტრიკული და მაგნიტური ამთვისებლობების მეორე რიგის ტენზორები. β_{ijk} და γ_{ijk} მესამე რიგის ტენზორული კოეფიციენტები და ძალიან მნიშვნელოვანი პარამეტრი α_{ij} არის α ტენზორის კომპონენტი, რომელიც აღნიშნავს წრფივ მაგნიტოელექტრულ ეფექტს და შეესაბამება პოლარიზაციის ინდუცირებას მაგნიტური ველით ან დამაგნიტებას ელექტრული ველით. მაღალი რიგის მაგნიტოელექტრული ეფექტი პარამეტრიზებულია β და γ

ტენზორებით [Genkin, 1976]. 2.3.3.1 ფორმულიდან შეგვიძლია განვსაზღვროთ პოლარიზაცია და დამაგნიტება.

პოლარიზაცია:

$$P_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots, \quad (2.3.3.2)$$

დამაგნიტება:

$$M_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} H_j E_i + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots, \quad (2.3.3.3)$$

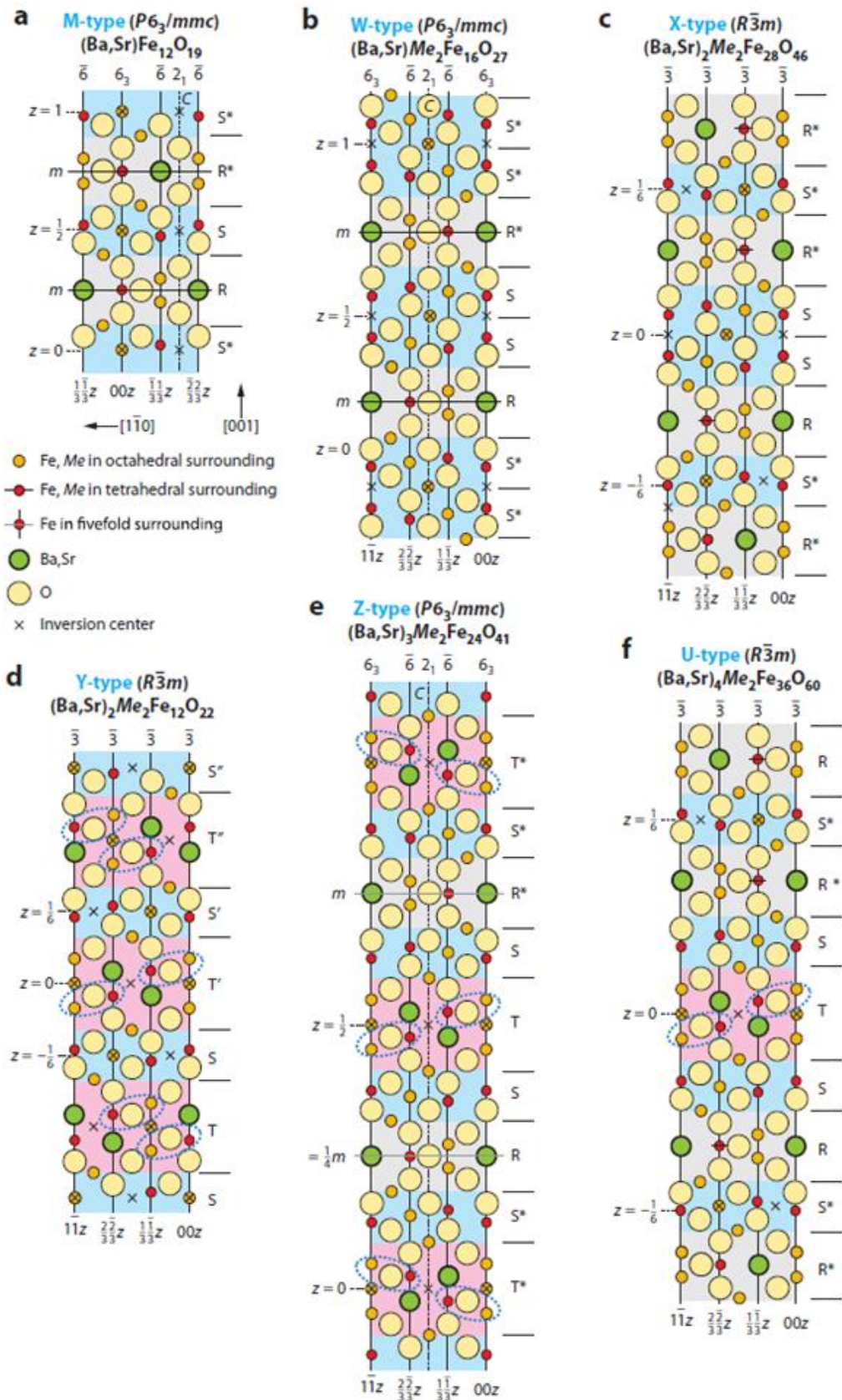
2.4 ჰექსაფერიტები

ფერტებს ჰექსაგონალური სტრუქტურით ჰექსაფერიტებს უწოდებენ. ქიმიური ფორმულის მიხედვით ჰექსაფერიტები იყოფიან ექვს ჯგუფად, ესენია: M, Y, Z, X, U, W (ცხრილი 2.4). თითოეული შენაერთის სქემატური კრისტალური სტრუქტურა მოცემულია 2.4.1_ზე.

Type	Chemical formula	Stacking sequence	c (Å)	Space group
M	$(Ba,Sr) Fe_{12}O_{19}$	RSR^*S^*	~23	$P6_3/mmc$
W	$(Ba,Sr) Me_2Fe_{16}O_{27}$	$RS_2R^*S_2^*$	~33	$P6_3/mmc$
Y	$(Ba,Sr)_2 Me_2Fe_{12}O_{22}$	$TST'S'T''S''$	~43	$R\bar{3}m$
Z	$(Ba,Sr)_3 Me_2Fe_{24}O_{41}$	$RSTSR^*S^*T^*S^*$	~43	$P6_3/mmc$
X	$(Ba,Sr)_2 Me_2Fe_{28}O_{46}$	$(RSR^*S_2^*)_3$	~84	$R\bar{3}m$
U	$(Ba,Sr)_4 Me_2Fe_{36}O_{60}$	$(RSR^*S^*TS^*)_3$	~113	$R\bar{3}m$

ცხრილი 2.4. ჰექსაფერიტების კლასიფიკაცია მათი ქიმიური ფორმულის მიხედვით.

(*) მიანიშნებს რომ შესაბამისი ბლოკი მობრუნებულია 180° გრადუსით ჰექსაგონალური c-ღერძის მიმართ ხოლო სიმბოლო (') მიანიშნებს რომ 120 გრადუსით.



სურათი 2.4.1. ჰექსაგონული კრისტალური სტრუქტურა [Kimura, 2012]. წყვეტილი ელიფსები აღნიშნავს კუთხეს (Fe, Me)-O-(Fe, Me) შორის.

2.4.1 Y-ტიპის ჰექსაფერიტული შენაერთი

Y-ტიპის ჰექსაფერიტი ყველაზე ცნობილი ჰექსაფერიტული შენაერთია. მისი კრისტალური სტრუქტურა (სურათი 2.4.1 d) შედგება c-ღერძის მიმართ განლაგებული S და T სტრუქტურული ბლოკებისგან. ფუნდამენტური კრისტალური სტრუქტურა ეკუთვნის $R\bar{3}m$ სივრცულ ჯგუფს (ცხრილი 2.4). ამ სივრცულ ჯგუფში გაერთიანებულ შენაერთებს სპონტანური ელექტრული პოლარიზაცია არ გააჩნიათ. მაგნიტური სტრუქტურის კარგად გასაგებად სპინური ბლოკის მოდელი გამოიყენება. ამ მოდელის თანახმად T და S სტრუქტურული ბლოკები დაყოფილია L და S სპინურ ბლოკებად. L ბლოკს აქვს დიდი, ხოლო S ბლოკს პატარა მაგნიტური მომენტი (სურათი 2.4.2 a). საზღვარი ამ ბლოკებს შორის განლაგებულია რკინის მეოთხე [Fe(4)] და მეხუთე [Fe(5)] ფენებს შორის.

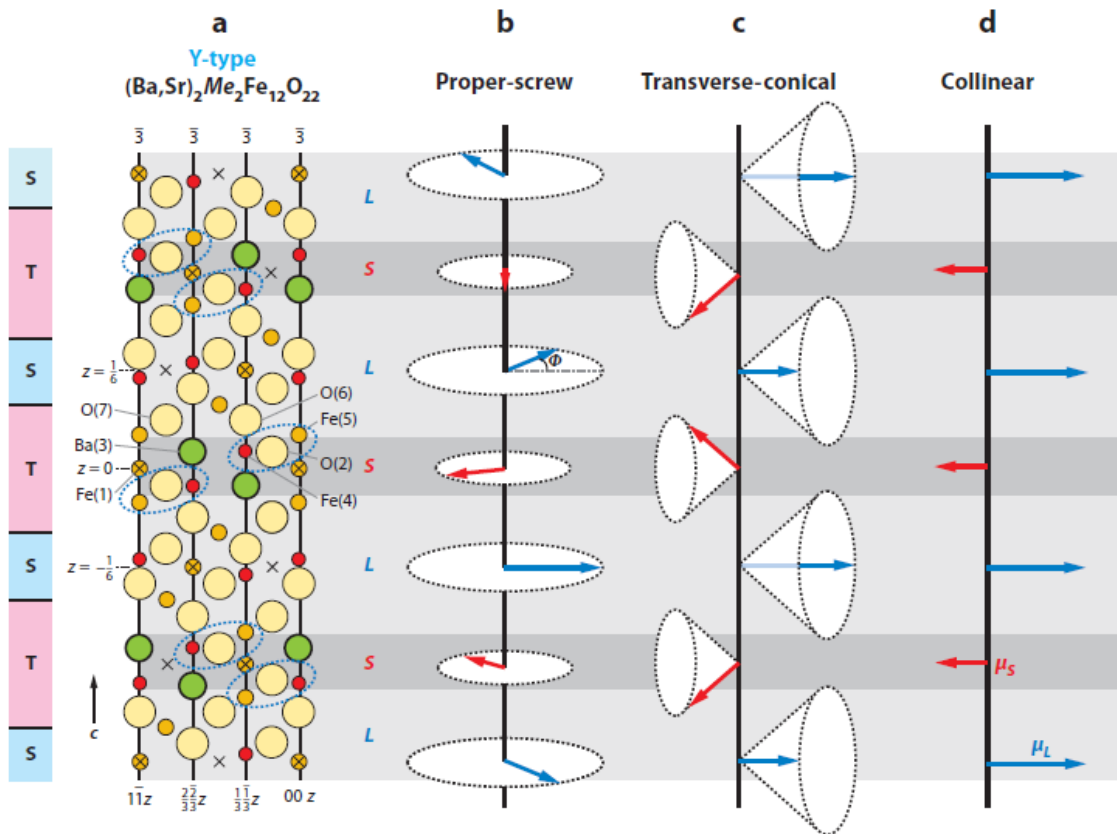


Fig. 2.4.3. : a) $(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტის კრისტალური სტრუქტურა (ღურჯი წყვეტილი ელიფსოიდები (Fe,Me)-O-(Fe,Me) კუთხეს ააჩვენებს), b) ხრახნისებრი, c) განივი კონუსისებრი, და d) კოლინეარული მაგნიტური სტრუქტურა. ღურჯი ისარი აღნიშნავს L ბლოკის და წითელი ისარი S ბლოკის ეფექტურ მაგნიტურ მომენტებს [Kimura, 2012].

ბარიუმის იონის სტრონციუმის იონით ჩანაცვლება იწვევს ამ ბლოკებს შორის გაცვლითი ურთიერთქმედების გაძლიერებას და შედეგად იცვლება Fe(4)-O(2)-Fe(5) კუთხე [Pollert, 1985]. 392 კელვინ ტემპერატურაზე სტრონციუმისგან თავისუფალი შენაერთს აქვს კოლინეარული ფერიმაგნიტური მოწესრიგება (სურათი 2.4.3 d), ანუ Fe(4) და Fe(5) მომენტებს აქვთ პარალელური ორიენტაცია [Gorter, 1957]. ოთახის ტემპერატურაზე სტრონციუმისგან მდიდარ შენაერთში, $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$, Fe(4) და Fe(5) მაგნიტურ მომენტებს შორის კუთხე $\phi = 54^\circ$ [Momozawa, 1985] და სისტემას აქვს ხრახნისებრი სტრუქტურა (სურათი. 2.4.4 b). ამ კუთხის ზრდა იწვევს მაგნიტური მოწესრიგების ცვლილებას L და S ბლოკებს შორის საზღვარზე და ყალიბდება არაკოლინეარული ხრახნისებრი სტრუქტურა. ხრახნისებრი სტრუქტურის დროს მაგნიტურად ინდუცირებული ელექტრული პოლარიზაცია არ გვაქვს, მაგრამ მაგნიტური ველის c-ღერძის მართობულად მოდების შემთხვევაში ხრახნისებრი მაგნიტური მოწესრიგება იცვლება და სისტემას უჩნდება განივი კონუსისებრი მაგნიტური სტრუქტურა (2.4.4 c). სისტემას უჩნდება მაგნიტურად ინდუცირებული ელექტრული პოლარიზაცია. სურათი 2.4.5 a_ზე ნაჩვენებია, რომ $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტული შენაერთში დამაგნიტების მაგნიტურ ველზე დამოკიდებულების მრუდს აქვს ფერიმეგნიტური შენაერთებისათვის არადამახასიათებელი ფორმა [Kimura, 2012]. მაგნიტური ველის ზრდასთან ერთად დამაგნიტება იცვლება საფეხირისამებრ, რაც მიუთითებს რომ სისტემაში ხდება მეტამაგნიტური გადასვლები [Momozawa, 1985]. მაგნიტური გაზომვების და ასევე ნეიტრონების გაზნევის ექსპერიმენტის შედეგების [Momozawa, 1993; Momozawa, 1985] შეჯამებით შესაძლებელი გახდა მაგნიტური ფაზური დიაგრამის შექმნა (სურათი 2.4.5). სურათ 2.4.5 b_ზე ჩანს, რომ სისტემაზე მოდებული მაგნიტური ველის არარსებობის შემთხვევაში სისტემას ელექტრული პოლარიზაცია არ გააჩნია. ელექტრული პოლარიზაცია სწრაფად იზრდება პირველი მეტამაგნიტური გადასვლის დროს. მაგნიტური ველის ზრდასთან ერთად ელექტრული პოლარიზაცია იზრდება, აღწევს მის მაქსიმალურ მნიშვნელობას და საბოლოოდ ქრება, როდესაც სისტემა გადადის კოლინეარულ ფერიმეგნიტურ ფაზაში. ამ ექსპერიმენტული შედეგების თანახმად მხოლოდ „Intermediate III“ ფაზა არის ფეროელექტრული. მოგვიანებით ვაჩვენებთ, რომ „Intermediate II“ ფაზა ასევე ფეროელექტრულია.

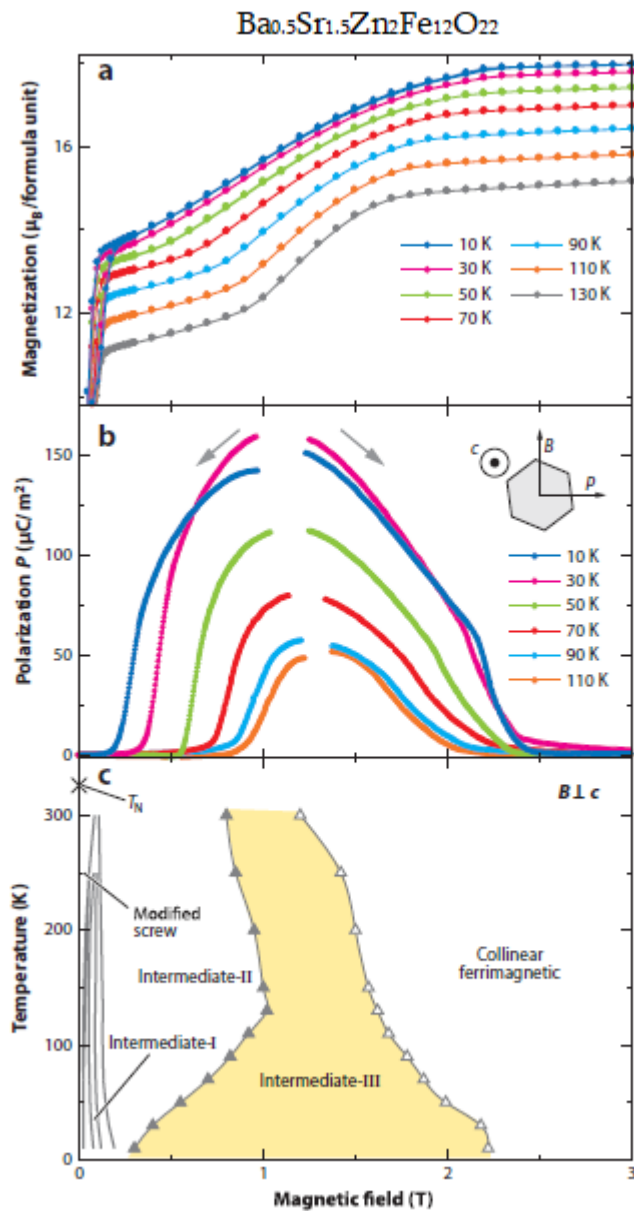
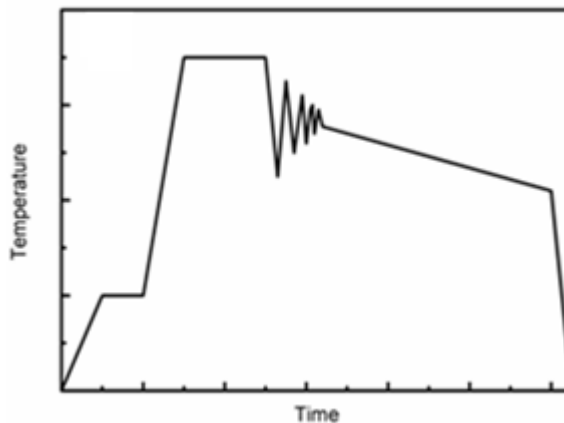


Fig. 2.4.5: a) დამაგნიტების მაგნიტურ ველზე დამოკიდებულება და b) მონოკრისტალური Y-ტიპის $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ჰექსაფერიტული შენაერთის ელექტრული პოლარიზაცია სხვადასხვა ტემპერატურებზე (ექსპერიმენტის კონფიგურაცია მოცემულია ჩანართში, მაგნიტური ველი მართობულია c-ღერძის), c) Y-ტიპის $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ჰექსაფერიტული შენაერთის მაგნიტური ფაზური დიაგრამა. მაგნიტური ველი მოდებულია c-ღერძის მართობულად. ყვითელი უბანი აღნიშნავს „Intermediate III“ ფაზას [Kimura, 2012].

გამოყენებული ექსპერიმენტული მეთოდები

3.1 ნაკადით ზრდის მეთოდი

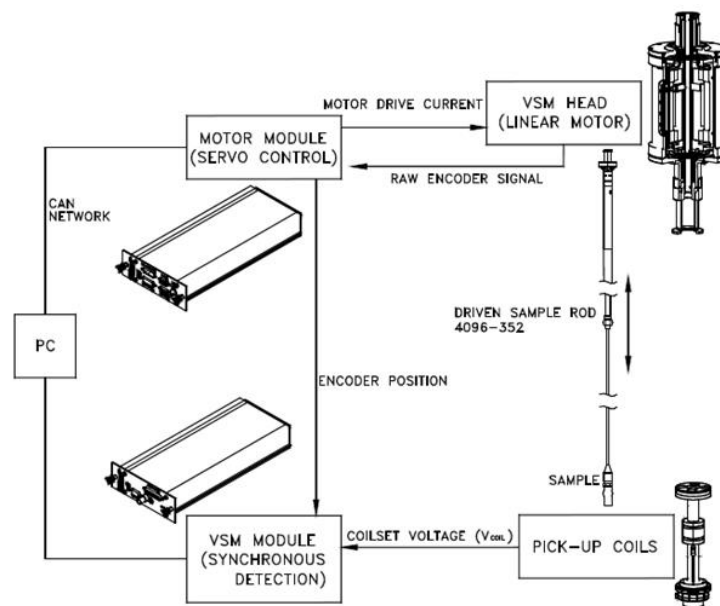
მონოკრისტალის ხარისხს ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს ნივთიერებების ფიზიკური თვისებების შესასწავლის დროს. მხოლოდ მონოკრისტალშია შეიძლებელი ნივთიერების ანიზოტროპული, ელექტრული, მაგნიტური და ოპტიკური თვისებების შესწავლა. არსებობს კრისტალის ზრდის სხვადასხვა მეთოდი, მაგრამ ერთ-ერთი საუკეთესოა ნაკადით ზრდის მეთოდი. ნაკადით ზრდის მეთოდის პრინციპი შემდეგნაირია: საწყისი რეაგენტების შერევა ხდება „გამხსნელ“ (solvent) ნივთიერებასთან (გამხსნელ ნივთიერებად ხშირად გამოიყენება Na_2CO_3) და თავსდება მაღალი ხარისხის (99.9997 %) პლატინის ტიგელში. პლატინის ტიგელის მაღალ ხარისხს ერთ-ერთი გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს, რადგან მინარევების მქონე ტიგელიდან ადვილად ბინძურდება შენაერთი. შემდეგ, ტიგელი თავსდება ღუმელში და ხორციელდება სინთეზის პროცესი. კრისტალის ზრდის ტემპერატურული პროფილის ილუსტრირებული მაგალითი მოცემულია სურათ 3.1_ზე.



სურათი 3.1. კრისტალის ზრდის ტემპერატურული პროფილი.

3.2 VSM (vibrating sample magnetometer) ფუნქციით აღჭურვილი PPMS მაგნიტომეტრი (Physical Properties Measurement System)

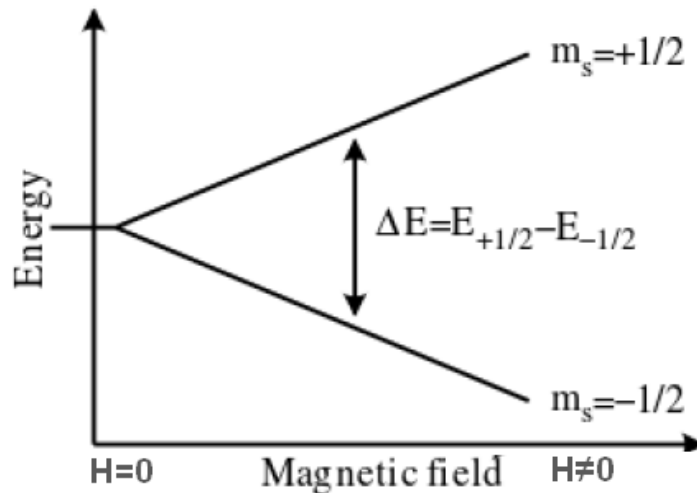
„DynaCool PPMS“ მაგნიტომეტრი არის მრავალფუნქციური, სწრაფი და მაღალმგრძობიარე (მგრძობიარობა დაახლოებით 10^{-6} ემუ) ხელსაწყო. მისი საშუალებით შესაძლებელია ნივთიერების სხვადასხვა თვისებების შესწავლა: მაგალითად, ელექტრული წინაღობის, და დამაგნიტების ტემპერატურაზე ან მაგნიტურ ველზე დამოკიდებულება. DynaCool PPMS მაგნიტომეტრით შესაძლებელია კრისტალური, პოლიკრისტალური და თხელი ფირების გაზომვა 0.35 - 400 K ტემპერატურულ ინტერვალში, 16 ტესლამდე მაგნიტურ ველში. მაღალი მაგნიტური ველის მისაღებად გამოიყენება დიდი ზეგამტარული მაგნიტი, რომლის გაცივება ხდება თხევადი ჰელიუმის საშუალებით. VSM ფუნქციით აღჭურვილი PPMS მაგნიტომეტრით საკვლევი ნიმუშის შესწავლა ხორციელდება შემდეგნაირად: საკვლევი ნიმუში თავსდება ორ კოჭას შორის და ხდება ჰორიზონტალური მიმართულებით მისი ოსცილაცია 40 ჰერცი სიხშირით, შედეგად იცვლება მაგნიტური ველი და ხდება კოჭებში ინდუცირებული ძაბვის დეტექტირება. ხოლო, ფაზური დეტექტირების ტექნიკის საშუალებით ხორციელდება სიგნალის გამოყოფა ხმაურისგან. VSM ფუნქციით აღჭურვილი PPMS მაგნიტომეტრის მუშაობის პრინციპი ნაჩვენებია სურათ 3.2_ზე.



სურათი 3.2. VSM ფუნქციით აღჭურვილი PPMS მაგნიტომეტრის მუშაობის პრინციპი [Quantum Design, 2008].

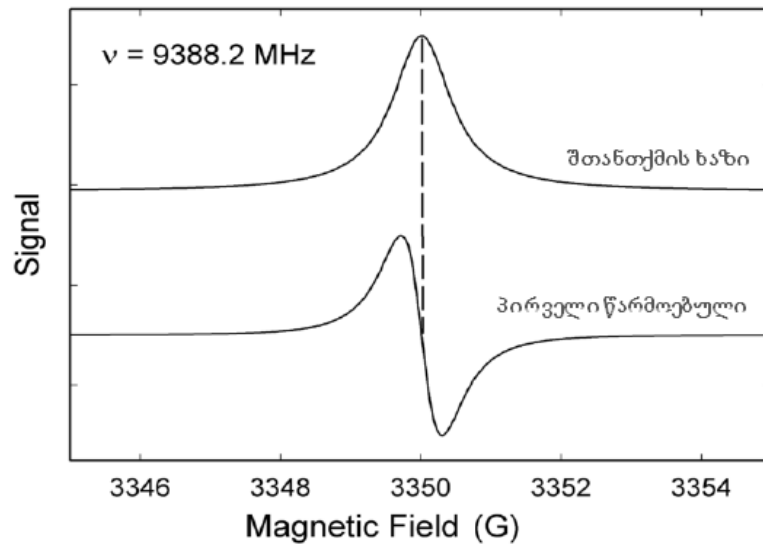
3.3 ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის (ეპრ) ტექნიკა გამოიყენება შეუწყვილებელი ელექტრონების მქონე ნივთიერებების შესასწავლად. ეს ტექნიკა დაფუძნებულია სპინური სისტემის მიერ მიკროტალღური ენერგიის რეზონანსულ შთანთქმაზე. ყოველ ელექტრონს გააჩნია მაგნიტური მომენტი და სპინური კვანტური რიცხვი $S=1/2$ $m_s=\pm 1/2$ მაგნიტური კომპონენტებით (სურ. 3.3.1).



სურათი 3.3.1. ელექტრონის ენერგიის დონეების გახლეჩა მაგნიტური ველის მოდების შედეგად.

გარეშე მაგნიტური ველის არსებობის შემთხვევაში ელექტრონის მაგნიტური მომენტი ველის მიმართ განლაგდება პარალელურად ან ანტიპარალელურად. ზეემანის ეფექტის გამო ელექტრონების მაგნიტური მომენტების პარალელურ და ანტიპარალელურ განლაგებას შეესაბამება ენერგიათა სხვაობა $\Delta E = g_e \mu_B H$, სადაც g_e არის ელექტრონის g -ფაქტორი. μ_B ბორის მაგნეტონი და H გარეშე მაგნიტური ველი. ელექტრონის ამ ორ ენერგიის დონეთა შორის გადასვლა შესაძლებელია $\Delta E = h\nu$ ენერგიის შთანთქმით ან გამოსხივებით, რაც გვამძღვრს რეზონანსის პირობას $h\nu = g_e \mu_B H$. ექსპერიმენტის დროს უფრო მოსახერხებელია სიხშირის დაფიქსირება და მაგნიტური ველის ცვლილება. როცა მაგნიტური ველის მნიშვნელობა დააკმაყოფილებს რეზონანსის პირობას, მოხდება ელექტრომაგნიტური ენერგიის რეზონანსული შთანთქმა და მიიღება შთანთქმის ხაზი, ხოლო ფაზური დეტექტირების შემდეგ შთანთქმის ხაზის პირველი წარმოებული (სურ. 3.3.2).

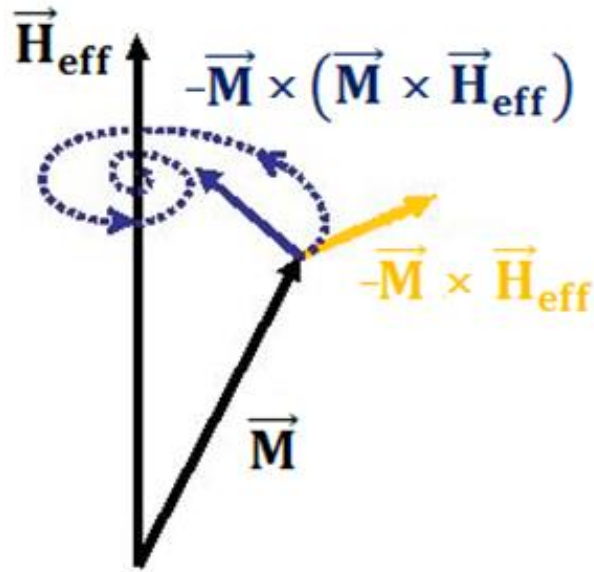


სურათი. 3.3.2. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის სიგნალი და მისი პირველი წარმოებული.

3.4 ფერომაგნიტური რეზონანსი

ფერომაგნიტური რეზონანსი (ფმრ) ფერომაგნიტური ნივთიერების სპინური სისტემის მიერ ელექტრომაგნიტური რადიაციის რეზონანსული შთანთქმისაა. ფმრ ტექნიკის საშუალებით შესაძლებელია შესწავლილ იქნეს ფერომაგნიტურ მდგომარეობაში მყოფი ნივთიერების სხვადასხვა მნიშვნელოვანი პარამეტრი. მაგალითად, დამაგნტება და მაგნიტური ანიზოტროპია. ფერომაგნიტურ სისტემაზე მოდებული მაგნიტური H_0 ველი იწვევს სისტემის ჯამური მაგნიტური მომენტის პრეცესიას ლოკალური ველის ირგვლივ. რელაქსაციის პროცესის დასრულებამდე დამაგნტება ეფექტური ველის გასწვრივა \vec{H}_{eff} (სურ. 3.4.1). ეფექტური ველი სისტემაზე გარედან მოდებული მაგნიტური ველის და განმაგნიტების ველის კომბინაციაა.

თუ ფერომაგნიტურ სისტემაზე მოდებულია მიკროტალღური სიხშირის (1–35 GHz) ელექტრომაგნიტური ველი და მისი სიხშირე ემთხვევა პრეცესიის სიხშირეს, სისტემის მიერ ხდება მიკროტალღური ენერგიის რეზონანსული შთანთქმა. მაგნიტური მომენტის მოძრაობა მაგნიტურ ველში აღიწერება ლანდაუ-ლიფშიც-გილბერტის განტოლებით:



სურათი 3.4.1. ლანდაუ-ლიფშიც-გილბერტის განტოლების თერმები: პრეცესია (ყვითელი) და რელაქსაცია (ლურჯი). დამაგნიტების ტრაექტორია (წერტილოვანი სპირალი) მოცემულია იმ დაშვებით, რომ \vec{H}_{eff} მუდმივია.

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) + \frac{G}{\gamma M_s^2}[\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}] \quad (3.4.1)$$

3.4.1 განტოლების პირველი ნაწილი აღწერს პრეცესიას, ხოლო მეორე რელაქსაციის პროცესს (G რელაქსაციის მუდმივაა). γ გირომაგნიტური მიდმივაა ($\gamma = g\mu_B/\hbar$). ეფექტური მაგნიტური ველი \vec{H}_{eff} მოიცავს სისტემაზე მოდებულ მაგნიტურ ველს, მიკროტალღური მაგნიტური ველის კომპონენტს, განმაგნიტების ველს რომელიც ნიმუშის ფორმაზეა დამოკიდებული და მაგნიტოკრისტალური ანიზოტროპიის ველს. კლასიკური ლანდაუ-ლიფშიცის განტოლება რელაქსაციის ნაწილის გარეშე შემდეგნაირია:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) \quad (3.4.2)$$

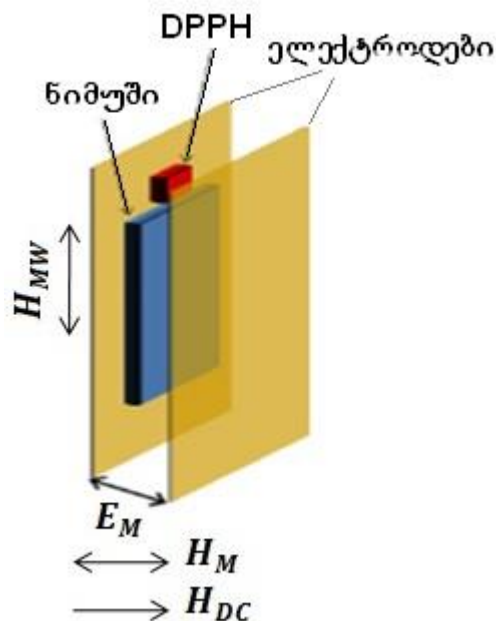
3.4.2 განტოლების ამონახსნი აკავშირებს რეზონანსულ სიხშირეს სრულ ეფექტურ მაგნიტურ ველთან:

$$\omega = \gamma \vec{H}_{eff} \quad (3.4.3)$$

3.4.3 ფორმულა აჩვენებს, რომ მაგნიტური ნივთიერების რეზონანსული სიხშირე დამოკიდებულია მაგნიტურ ანიზოტროპიაზე. ეს ნიშნავს, რომ ნიმუშის ფორმას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს, რადგან ეფექტური ველი დამოკიდებულია განმაგნიტების ველზე, რომელიც პირდაპირ კავშირშია ნიმუშის ფორმასთან.

3.5 მაგნეტოელექტრული ეფექტის შესწავლის ახალი მეთოდი

მაგნეტოელექტრული კავშირის შესასწავლად გამოიყენება ახალი მეთოდი რომელიც დაფუძნებულია სტანდარტულ ეპრ ტექნიკაზე (დამატებული აქვს ელექტრული ველით მოდულაციის ფუნქცია). ეს მეთოდი ახლახანს შემუშავებულ იქნა ქართველი და შვეიცარიელი მკვლევარების მიერ [Maisuradze, 2012]. ძირითადი იდეა მდგომარეობს შემდეგში: თუ ნიმუშს გააჩნია მაგნეტოელექტრული კავშირი, ელექტრული ველით მოდულაცია გამოიწვევს ნიმუშში დამაგნიტების მოდულაციას და შესაბამისად მაგნიტური ველის ინდუქციის მოდულაციას შემდეგი ფორმულის თანახმად $B(t)=\mu_0[H+M(t)]$.



სურათი 3.5.1. მაგნიტური და ელექტრული ველის გეომეტრია. სურათი აღებულია [Maisuradze, 2012] და ადაპტირებულია.

ამ მეთოდით მაგნეტოელექტრული კავშირის გაზომვა ხდება შემდეგნაირად. შესასწავლი და DPPH რადიკალის ნიმუშები თავსდება სპილენძის ან ოქროს ფირფიტებს შორის (სურ. 3.5.1). თავდაპირველად ტარდება ჩვეულებრივი ეპრექსპერიმენტი (გამოიყენება მხოლოდ მაგნიტური ველით მოდულაცია). ნიმუშში სიგნალის არსებობის შემთხვევაში მიიღება ეპრ სიგნალის პირველი წარმოებული რომელიც მოიცავს, როგორც საკვლევი ნიმუშის ასევე DPPH-ის სიგნალს (DPPH-ის რეზონანსული სიხშირე ცნობილია და ნიმუშის რეზონანსული სიხშირისგან გარჩევა იოლია). შემდეგ ტარდება მეორე ექსპერიმენტი, ამჯერად ელექტრული ველით მოდულაციის გამოყენებით (მაგნიტური მოდულაციის კოჭები გამორთულია). როგორც ცნობილია DPPH-ს არ აქვს მაგნიტოელექტრული თვისებები. შესაბამისად იგი არ იძლევა სიგნალს ელექტრული ველით მოდულაციის დროს. ამიტომ, იმ შემთხვევაში თუ ელექტრული ველით მოდულაციის დროს მიიღება სიგნალი ეს ნიშნავს, რომ სიგნალი საკვლევ ნიმუშს ეკუთვნის, რაც ადასტურებს, რომ ნიმუშს გააჩნია მაგნიტოელექტრული თვისებები. მაგნიტური და ელექტრული ველის მოდულაციების ტექნიკით მიღებული სიგნალების ფარდობა პროპორციულია მაგნიტოელექტრული ეფექტის (α) სიდიდის:

$$\alpha = \frac{I^{EFM}}{I^{MFM}} = \frac{\mu_0 H^i}{\mu_0 H_m} \quad (3.5.1)$$

სადაც I^{EFM} -ით აღინიშნება ელექტრული ველით მოდულაციით მიღებული სიგნალის ინტენსივობა, ხოლო I^{MFM} -ით მაგნიტურით, $\mu_0 H_m$ არის მაგნიტური ველის მოდულაციის ექსპერიმენტში გამოყენებული ველი (1 mT), $\mu_0 H^i = \gamma E_m$ არის E_m ელექტრული ველით ($E_m = \frac{V}{d}$) ინდუცირებული მაგნიტური ველი და γ მეკ-ის სიდიდე. ამ აღნიშვნების გამოყენებით მიღებულ იქნა მეკ-ის დასათვლელი ფორმულა:

$$\gamma = \frac{I^{EFM}}{I^{MFM}} \times \frac{\mu_0 H_m}{V/d} \quad (3.5.2)$$

3.6 ნეიტრონების გაბნევის ტექნიკა

მაგნიტური ნივთიერებების თვისებების შესასწავლად ნეიტრონების გაბნევის ტექნიკა ერთ-ერთი საუკეთესო მეთოდია. ამ მეთოდის საშუალებით შესაძლებელია ნივთიერების ატომური სტრუქტურის და დინამიკის შესწავლა. მაგალითად, პოლარიზებული ნეიტრონების გაბნევით მულტიფეროიკულ შენაერთებში შესაძლებელია მაგნიტური სტრუქტურის ქირალობის შესწავლა [Plakhti, 2000]. პოლარიზებული ნეიტრონების გაბნევის ეფექტური განივკვეთი განისაზღვრება ბლუმ-მალეევის განტოლებით [Blum, 1963; Maleyev, 1962]:

$$\sigma_Q = |N_Q|^2 + |M_Q^\perp|^2 + P(N_{-Q}M_Q^\perp + M_{-Q}^\perp N_Q) + iP(M_{-Q}^\perp \times M_{+Q}^\perp) \quad (3.6)$$

სადაც, σ_Q არის გაბნევის ეფექტური განივკვეთი პოლარიზებული ნეიტრონებისათვის, Q გაბნევის ვექტორი, N_Q და M_Q ბირთვული და მაგნიტური გაბნევის ამპლიტუდები მოცემული Q -თვის, ხოლო P ნეიტრონების ნაკადის პოლარიზაციაა. 3.6 განტოლებაში მხოლოდ ბოლო ორი თერმი არის დამოკიდებული ნეიტრონების პოლარიზაციაზე და აღწერს ბირთვულ-მაგნიტური ინტერფერენციულ გაბნევას და ქირალობას. როდესაც პიკის კონკრეტულ პოზიციაზე არ გვაქვს ბირთვული გაბნევა, მაშინ 3.6. განტოლება უფრო მარტივდება და რჩება მხოლოდ ბოლო თერმი. ნიმუშში ქირალური მაგნიტური სტრუქტურის არსებობის შესასწავლად გაბნევის ექსპერიმენტში გამოიყენება გაბნევის ვექტორის მიმართ დადებითად და ურყოფითად პოლარიზებული ნეიტრონების ნაკადი. იმ შემთხვევაში თუ არსებობს სხვაობა მათ ინტენსიობებს შორის, $\Delta I(\omega, Q) = I^\uparrow(\omega, Q) - I^\downarrow(\omega, Q)$, მაშინ ნიმუშის მაგნიტური სტრუქტურა ქირალურია [Yamasaki, 2007].

მიღებული შედეგები და მათი ანალიზი

4.1 რენტგენის სხივების გაბნევის მეთოდით მიღებული შედეგები

მონოკრისტალური ნიმუშის სისუფთავე შევისწავლეთ მონოკრისტალზე რენტგენის სხივების გაბნევის მეთოდის საშუალებით და დავადგინეთ მესრის პარამეტრები: $a=b=5.85 \text{ \AA}$ და $c=43.42\text{\AA}$. ამ მეთოდით მიღებული მონაცემების გაანალიზებით დავადგინეთ შენაერთის ქიმიური შემადგენლობა და ცინკისა და რკინის ატომების პარციალური განაწილება (ცხრილი. 4.1.1). ცინკის ატომების პარციალური ოკუპაცია ახლოსაა ლიტერატურაში ცნობილ შედეგთან [Muller, 1991]. აღმოჩნდა, რომ სტრონციუმის წვლილი მცირედით განსხვავდება საწყისი რეაგენტის პროცენტული წვლილისგან. თუმცა ასეთი განსხვავება ლიტერატურიდან ცნობილია [Momozawa, 1985].

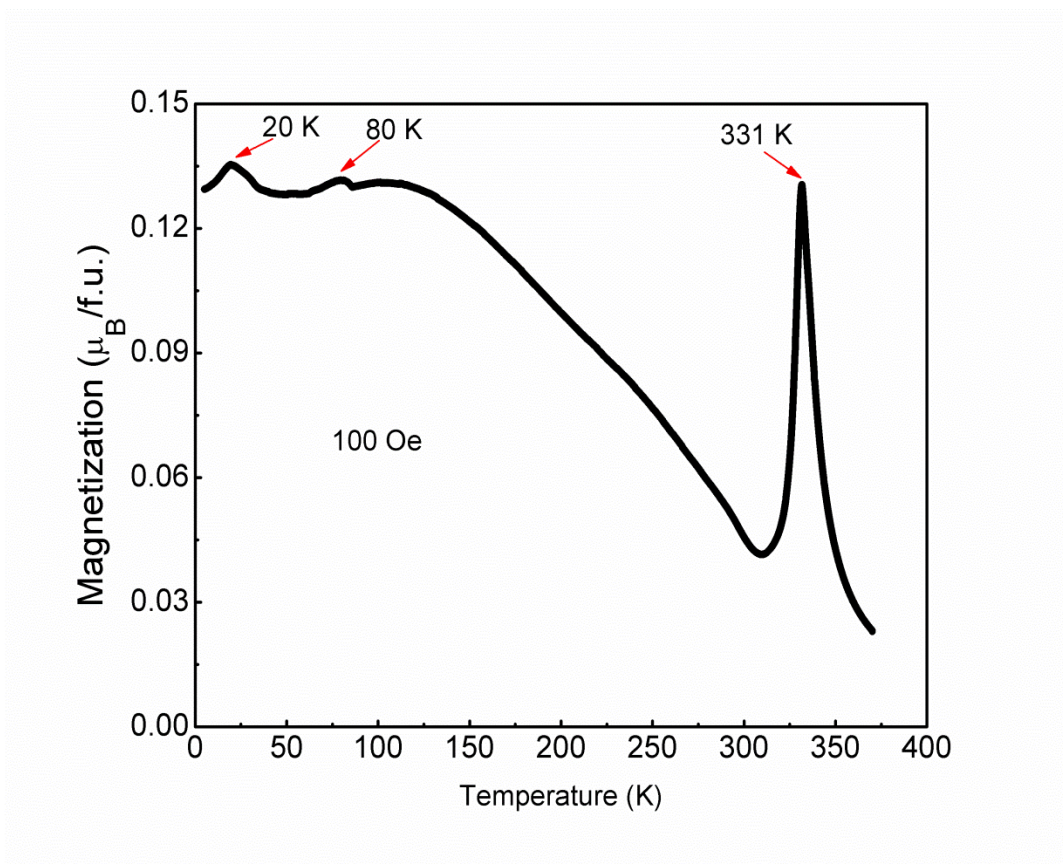
Stoichiometric formula	Zn(1)	Fe(1)	Zn(2)	Fe(2)
Ba _{0.58} Sr _{1.42} Zn _{1.66} Fe _{12.28} O ₂₂	0.14	0.84	0.68	0.31

ცხრილი 4.1.1 ცინკის და რკინის ატომების ქიმიური შემადგენლობა და მათი პარციალური განაწილება.

4.2 მაგნიტური გაზომვები

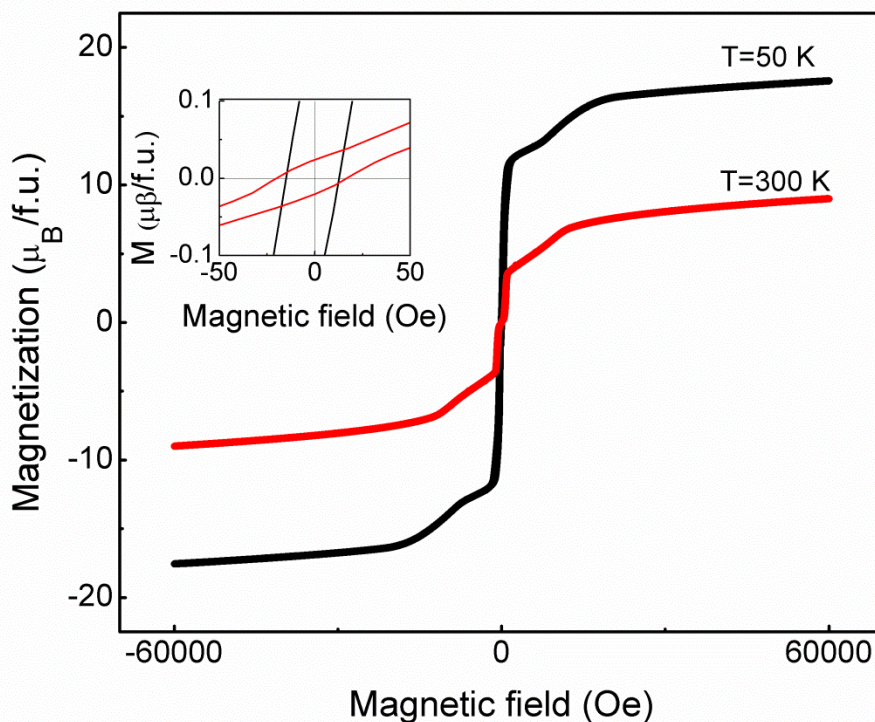
ჰისტერეზისის მარყუჟის და დამაგნიტების ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლად გამოვიყენეთ VSM ფუნქციით აღჭურვილი PPMS მაგნიტომეტრი. ნიმუში მოვათავსეთ მაგნიტომეტრში ისე რომ მაგნიტური ველი კრისტალის c -ღერძის მართობული ყოფილიყო ($H \perp c$). სურათ 4.2.1_ზე ნაჩვენებია Y ტიპის Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₂Fe₁₂O₂₂ ჰექსაფერიტული შენაერთის 100 ერსტედ მაგნიტურ ველში ZFC (გაცივება ნულოვან ველში) და FC (გაცივება ველში) დამაგნიტების მრუდების ტემპერატურაზე დამოკიდებულება, 5-370 კელვინ ტემპერატურულ შუალედში. როგორც ვხედავთ, ZFC და FC დამაგნიტების მრუდები ერთმანეთს ემთხვევა.

დამაგნიტების ტემპერატურაზე $M(T)$ დამოკიდებულების მრუდი აჩვენებს, რომ ტემპერატურის შემცირებით დამაგნიტება სწრაფად იზრდება და აღწევს მაქსიმუმს 331 კელვინზე, შემდეგ კი სწრაფად მცირდება. როგორც ლიტერატურიდან ცნობილია ამ ტემპერატურაზე Y ტიპის $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტში ხდება კოლინიარული ფერიმანტიური სტრუქტურიდან ხრახნსებრ სტრუქტურაში გადასვლა [Kimura, 2005; Kamba, 2010]. დაბალ ტემპერატურებზე, $T=80$ K და 20 K, $(M-T)$ მრუდს აქვს ორი პატარა პიკი. მსგავსი პიკი 25 K ტემპერატურაზე ცნობილია ლიტერატურაში და შეესაბამება ხრახნისებრი სპინური სტრუქტურიდან განივ კონუსურ სტრუქტურაში გადასვლას [Xu, 2014]. მეორე პატარა პიკი ($T=80$ K) როგორც ჩვეთვის ცნობილია ლიტერატურაში აქამდე ცნობილი არ არის და მისი ბუნება უცნობია.



სურათი 4.2.1. Y ტიპის $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთში ZFC და FC დამაგნიტების მრუდების ტემპერატურაზე დამოკიდებულება 100 Oe მაგნიტურ ველში ($H \perp c$).

სურათ 4.2.2_ზე ნაჩვენებია Y ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთში ჰისტერეზისის მარყუჟები 50 და 300 კელვინ ტემპერატურებზე, c-ღერძის მართობულად მიმართულ, მაქსიმალურ 6 ტესლამდე მაგნიტურ ველში. სურათ 4.2.2_ის ჩანართში ნაჩვენებია, დაბალ ველებში $M(H)$ დამოკიდებულების გრაფიკის გადიდებული ვარიანტი. როგორც ჩანართიდან ჩანს Y ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთს აქვს დაბალი კოერციტიული ველი და მისი მნიშვნელობებია 15 ერსტედი 50 კელვინ ტემპერატურაზე და 20 ერსტედი 300 კელვინ ტემპერატურაზე. რაც მიანიშნებს, რომ ნივთიერება მაგნიტურად რბილია.

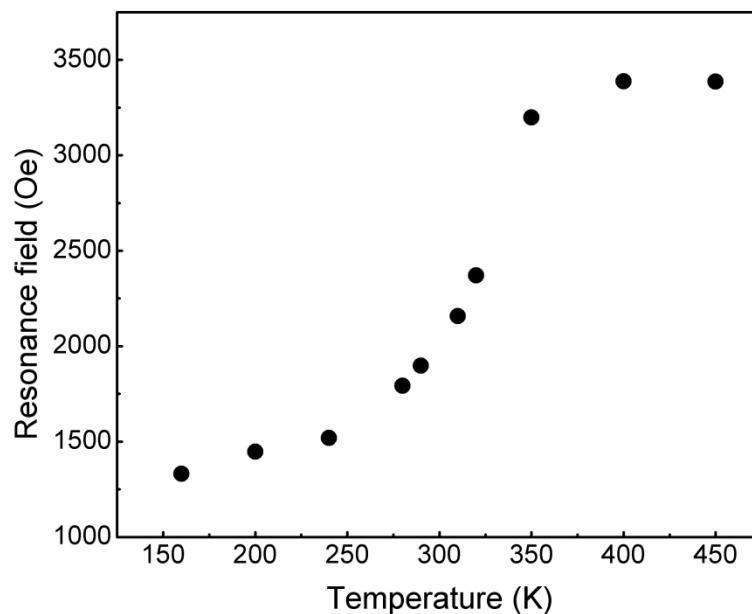


სურათი 4.2.2 ჰისტერეზისის მარყუჟები 50 და 300 კელვინ ტემპერატურებზე Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთში ($H \perp c$). ჩანართში ნაჩვენებია დაბალ ველებში $M(H)$ დამოკიდებულების გრაფიკის გადიდებული ვარიანტი.

4.3 ფერომაგნიტური რეზონანსი

მონოკრისტალური $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტული შენაერთის მაგნიტური და მაგნეტოელექტრული თვისებების შესასწავლად გამოვიყენეთ ფერომაგნიტური რეზონანსის ტექნიკა. ნიმუში შევისწავლეთ ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში

160–450 K. სურათ 4.3.1_ზე ნაჩვენებია Y ტიპის ჰექსაფერიტული $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ მონოკრისტალური შენაერთის რეზონანსული ველის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გრაფიკი. როგორც სურათიდან ჩანს, 400 K ტემპერატურის ზემოთ რეზონანსული ველი მუდმივია, რაც მიანიშნებს რომ 400 კელვინის ზემოთ ნივთიერება იმყოფება პარამაგნიტურ მდგომარეობაში და ამ ტემპერატურაზე ხდება გადასვლა ფერიმაგნიტური მდგომარეობიდან პარამაგნიტურში.



სურათი 4.3.1. რეზონანსული ველის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება Y ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ მონოკრისტალურ შენაერთში. მაგნიტური ველი პარალელურია კრისტალური სიბრტყის ($\theta=0^\circ$).

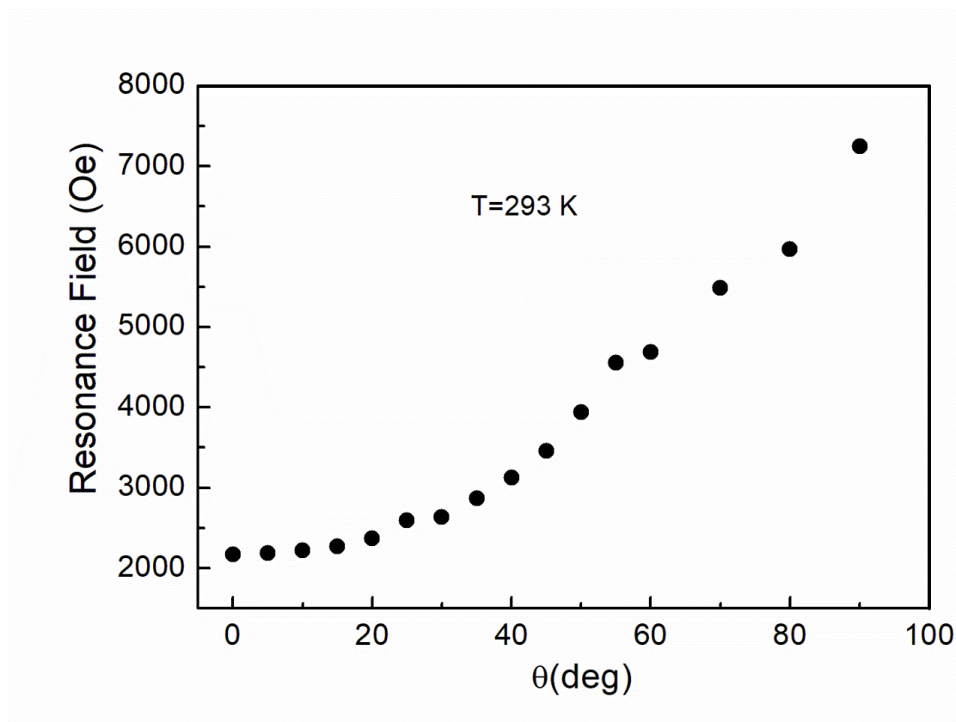
Y ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ მონოკრისტალურ შენაერთში შვედისწავლეთ ფერომაგნიტური რეზონანსული ველის კუთხეზე დამოკიდებულება (θ კუთხეა ველსა და კრისტალის სიბრტყეს შორის). ფერომაგნიტური რეზონანსული ველის კუთხეზე დამოკიდებულება ოთახის ტემპერატურაზე ნაჩვენებია სურათ 4.3.2_ზე. რეზონანსული ველის კუთხური დამოკიდებულების გასაანალიზებლად გამოვიყენოთ 4.3.1-4.3.2 განტოლებათა სისტემა [Dorsey, 1990]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_{\parallel}(H_{\parallel} + H_{ss} + M_s) \quad (4.3.1)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) = H_{\perp} - H_{ss} - M_s \quad (4.3.2)$$

სადაც, H_{\parallel} და H_{\perp} რეზონანსული ველებია კრისტალური სიბრტყის პარალელურად და მართობულად. $\omega/2\pi$ არის სპექტრომეტრის სიხშირე, $\gamma = g\mu_B/\hbar$ გირომაგნიტური მუდმივა, M_s ნაჯერი დამაგნიტება. ეს განტოლებათა სისტემა გამოიყენება მაშინ როდესაც ჰექსაფერიტის მონოკრისტალში c -ღერძი z -ღერძის გასწვრივია მიმართული და იოლი დამაგნიტების სიბრყე x - y სიბრტყეშია. ასეთ შემთხვევაში განმაგნიტების ფაქტორების მნიშვნელობებია: $N_x = N_y = 0$ და $N_z = 1$.

ანიზოტროპიის ველის (H_{ss}) გამოსათვლელად ამოვხსენით 4.3.1-4.3.2. ნაჯერი დამაგნიტების მნიშვნელობა ($M_s = 2010$ Oe) ავიღეთ მაგნიტური გაზომვებიდან. აღმოჩნდა რომ $H_{ss} = 1780$ Oe, ასევე გამოვთვალეთ g -ფაქტორის მნიშვნელობა ($g = 1.86$).



სურათი 4.3.2. Y-ტიპის $Ba_{0.6}Sr_{1.4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ჰექსაფერიტულ მონოკრისტალურ შენაერთში, ოთახის ტემპერატურაზე, ფერომაგნიტური რეზონანსული ველის კუთხეზე (θ) დამოკიდებულება.

4.4 მაგნეტოელექტრული კავშირი

მაგნეტოელექტრული კავშირის გასაზომად, $1 \times 1 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ზომის Y ტიპის $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ მონოკრისტალური ჰექსაფერიტული შენაერთი მოვათავსეთ კონდენსატორის მსგავსი სტრუქტურის მქონე სპილენძის ელექტროდებს შორის. თავდაპირველად ჩავატარეთ ჩვეულებრივი ფმრ ექსპერიმენტი, ანუ ფმრ სიგნალი გამოვითქვამეთ მაგნიტური ველით მოდულაციის გამოყენებით. შემდეგ, მაგნიტური მოდულაცია გამოვრთეთ და გამოვიყენეთ ელექტრული ველით მოდულაცია. სურათ 4.4.1_ზე ნაჩვენებია $\theta=75^\circ$ -ზე (θ კუთხეა მაგნიტურ ველსა და c-ღერძს შორის) ოთახის ტემპერატურაზე ფმრ სიგნალები, გაზომილი მაგნიტური (შავი) და ელექტრული (წითელი) ველების მოდულაციით. ელექტრული ველის მოდულაციით მიღებული სიგნალის დეტექტირება ცალსახა დასტურია მაგნეტოელექტრული კავშირის არსებობის, Y ტიპის ჰექსაფერიტის $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ მონოკრისტალურ ნიმუშში. 3.5.2 ფორმულის საშუალებით გამოვთვალეთ მაგნეტოელექტრული კავშირის მნიშვნელობა, $\gamma=2.7 \times 10^{-5} \text{ Oe/V/mm}$ (SI-სისტემის ერთეულში $\gamma=2.7 \text{ ps/m}$) ოთახის ტემპერატურაზე $\theta=75^\circ$ გრადუს კუთხეზე. ეს მნიშვნელობა ახლოსაა Cr_2O_3 შენაერთში ოთახის ტემპერატურაზე მეკ-ის (2 ps/m) მნიშვნელობასთან [Borisov, 2007].

4.5 ნეიტრონების გაზნევის ტექნიკით მიღებული შედეგები

Y-ტიპის $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთზე გაზომვები ჩავატარეთ 5-100 K ტემპერატურულ ინტერვალში სხვადასხვა მაგნიტურ ველში ($H < 2 \text{ T}$). მაგნიტური და სტრუქტურული პიკების პოზიციების დასადგენად გამოვიყენეთ სრულად პოლარიზებული ნეიტრონების ნაკადი. სურათ 4.5.1_ზე ნაჩვენებია სრულად პოლარიზებული ნეიტრონების ნაკადის ტექნიკით მიღებული „spin-flip“ და „non-spin-flip“ ინტენსიობების სპექტრები 5 K ტემპერატურაზე. ეს გაზომვები შესრულდა $H = 0.5 \text{ T}$ წინასწარ შერჩეულ არეკვლის პოზიციებზე. შემდეგი გაზომვებისთვის შევარჩიეთ (1, 0, 0.5) არეკვლის პოზიცია (სურ. 3.5.1 d), რადგან „spin-flip“ და „non-spin-flip“ ინტენსიობებს შორის განსხვავება თვალსაჩინოა, ასევე გრაფიკს უფრო მარტივი ფორმა გააჩნია.

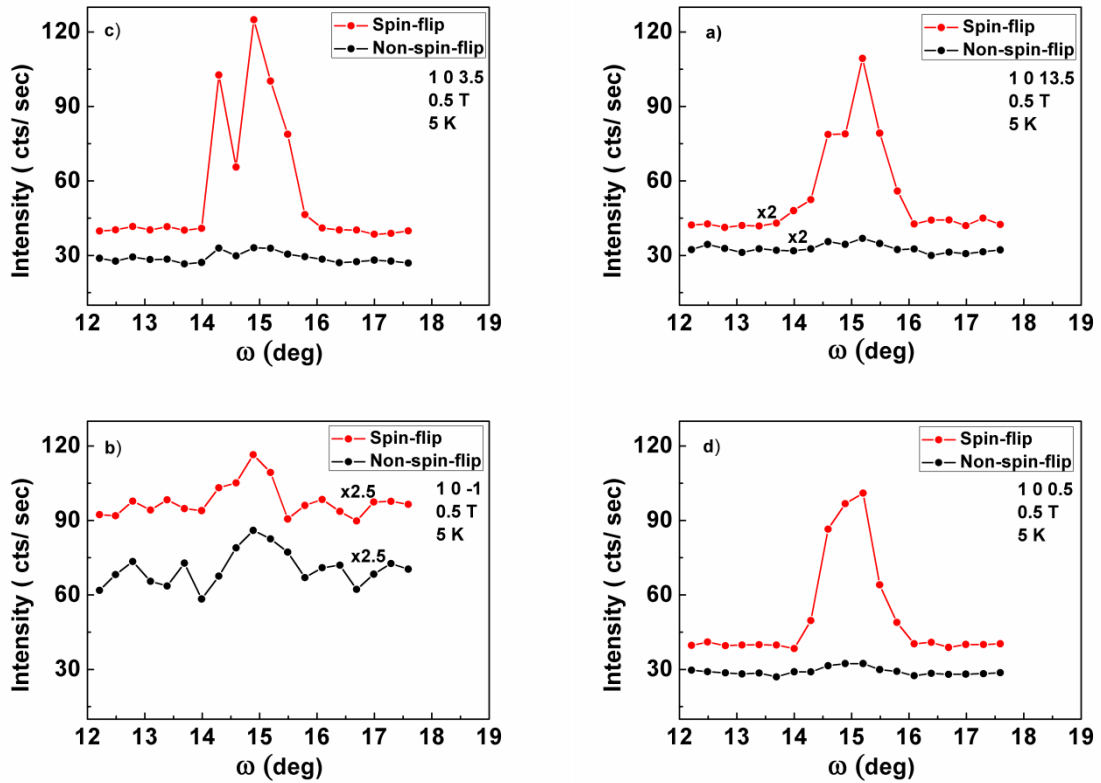


Fig. 4.6.2. სრულად პოლარიზებული ნეიტრონების ნაკადის ტექნიკით მიღებული „spin-flip“ და „non-spin-flip“ ინტენსიობების სპექტრები 5 K ტემპერატურაზე, $H = 0.5$ T მაგნიტურ ველში.

(1, 0, 0.5) არეკვლის პოზიციაზე ქირალური მაგნეტიზმის შესაწავლად გამოვიყენეთ ნაწილობრივ პოლარიზებული ნეიტრონების ნაკადის მეთოდი. სურათ 4.5.2 a_ზე ნაჩვენებია ω -სკანირების შედეგი (1, 0, 0.5) არეკვლის პოზიციაზე, $T=100$ K ტემპერატურაზე $H = 0.6$ T ველში ($\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$). როგორც გრაფიკიდან ჩანს გაბნევის \mathbf{Q} ვექტორის მიმართ დადებითად პოლარიზებული ნეიტრონების ინტენსიობა (I^\uparrow) უფრო დიდია ვიდრე უარყოფითად პლარიზებულის (I^\downarrow). სურათ 4.5.2 b_ზე ნაჩვენებია ინტენსიობებს შორის სხვაობა ($I^\uparrow - I^\downarrow$). ასეთი სხვაობა ახასიათებს სპირალი მაგნიტური სტრუქტურის მქონე შენაერთებს [Yamasaki, 2007] და ადასტურებს სისტემის ქირალური სტრუქტურის არსებობას. ინტენსიობებს შორის განსხვავება ცხადყოფს, რომ Y-ტიპის $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ჰექსაფერიტულ შენაერთში „intermediate-II“ ფაზაში მაგნიტური სტრუქტურა ქირალურია. შესაბამისად, შეგვიძლია დავასკვნათ რომ ამ შენაერთში „intermediate-III“ ფაზასთან ერთად „intermediate-II“ ფაზაც ფეროელექტრულია. ეს შედეგი არ ეთანხმება

ლიტერატურაში ცნობილ შედეგს [Kimura, 2012], მაგრამ ეთანხმება ჩვენს მიერ ჩატარებული ფერომაგნიტური რეზონანსის [Khazaradze, 2020] და რბილი რენტგენის სხივების გაბნევის მეთოდებით ახლახანს მიღებულ შედეგებს.

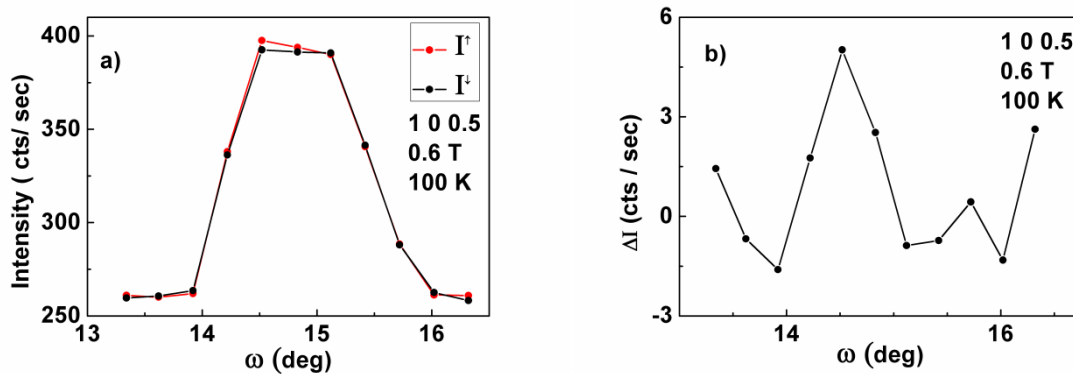
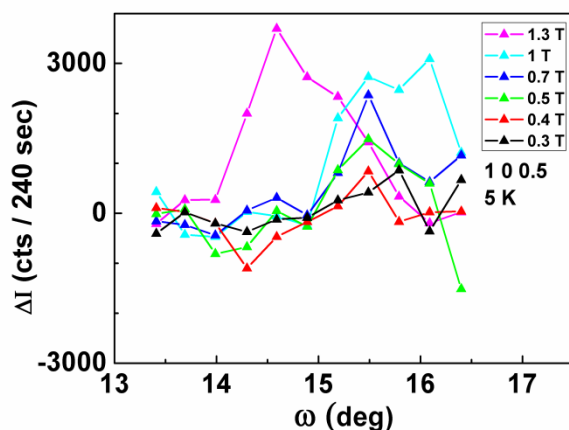


Fig. 4.5.2. a) გაბნევის Q ვექტორის მიმართ დადებითად (I^\uparrow) და უარყოფითად (I^\downarrow) პოლარიზებული ნეიტრონების ინტენსიობი (1, 0, 0.5) არეკვლის პოზიციაზე $T=100$ K ტემპერატურაზე $H = 0.6$ T მაგნიტურ ველში ($\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$). b) $\Delta I = (I^\uparrow) - (I^\downarrow)$ სხვაობა დადებითად (I^\uparrow) და უარყოფითად (I^\downarrow) პოლარიზებული ნეიტრონების ინტენსიობს შორის.

ჩვენ ასევე ჩავატარეთ გაზომვები $T = 5$ K ტემპერატურაზე $H = 0.3-1.3$ T ველებში. ამ ველებში და ტემპერატურაზე Y-ტიპის $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ჰექსაფერიტული შენაერთი არის „intermediate-III“ ფაზაში [Kimura, 2012]. ეს ფაზა ცნობილია როგორც ფეროელექტრიკი. სურათი 4.5.3 აჩვენებს, რომ დადებითად (I^\uparrow) და უარყოფითად (I^\downarrow) პოლარიზებული ნეიტრონების ინტენსიობს შორის არსებობს სხვაობა. ეს ადასტურებს რომ „intermediate-III“ ფაზაში სპინური სისტემა განივი კონუსურია. ამიტომ ჩვენ ვასკვნით, რომ ორივე „intermediate-II“ და „intermediate-III“ ფაზებში შესაძლებელია მაგნიტური ველით ფეროელექტრობის ინდუცირება.



სურათი 4.5.3 სხვაობა ($\Delta I = (I^\uparrow) - (I^\downarrow)$) დადებითად (I^\uparrow) და უარყოფითად (I^\downarrow) პოლარიზებული ნეიტრონების ინტენსიობს შორის (1 0 0.5) არეკვლის პოზიციაზე 0.3-1.3 T ველებში T= 5 K ტემპერატურაზე, ($H \perp c$).

5. მიღებული შედეგების შეჯამება და დასკვნები

ნაკადით ზრდის მეთოდის საშუალებით წარმატებით შექმენით Y-ტიპის $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=1.4$) ჰექსაფერიტის მონოკრისტალური ნიმუშები. მონოკრისტალების უმრავლესობას ბრტყელი ფორმა ჰქონდა. მათგან ყველაზე დიდის ზომის კრისტალი $10 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ ტოლი იყო. მონოკრისტალების ხარისხი შევისწავლეთ მონოკრისტალზე რენტგენის სხივების გაბნევის მეთოდის საშუალებით. დავადგინეთ მესრის პარამეტრები ($a=b=5.85 \text{ \AA}$ და $c=43.42 \text{ \AA}$). ამ მეთოდით მიღებული მონაცემების გაანალიზებით დავადგინეთ, მონოკრისტალების ქიმიური შემადგენლობა და ასევე ცინკისა და რკინის იონების პარციალური განაწილება ნიმუშის კრისტალურ სტრუქტურაში. აღმოჩნდა, რომ სტრონციუმის წვლილი (x) მცირედით განსხვავდება საწყისი რეაგენტის პროცენტული წვლილისგან. თუმცა ასეთი განსხვავება ლიტერატურიდან ცნობილია. სტრუქტურული ანალიზის საშუალებით დავიანგარიშეთ მანძილი ყველა Me-O შორის (Me აღნიშნავს მეტალს, ხოლო O ჟანგბადს). აღმოჩნდა, რომ სხვა ატომებს შორის საშუალო მანძილებთან შედარებით ($\approx 2 \text{ \AA}$), Zn(1)-O(1) შორის მანძილი ყველაზე მცირეა (1.9 \AA), ხოლო Fe(3)-O(3) შორის ყველაზე დიდი ($\approx 2.25 \text{ \AA}$).

გაზომვებმა აჩვენა, რომ Y-ტიპის ჰექსაფერიტული $Ba_{0,6}Sr_{1,4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ მონიკრისტალი მაგნიტურად მოწესრიგებულია 400 კელვინის ქვემოთ, ხოლო 331 კელვინ ტემპერატურაზე უჩნდება მკაფიო პიკი, რაც შეესაბამება კოლინიარული ფერიმაგნიტური ფაზიდან ხრახნისებრში გადასვლას. მაგნიტური ჰისტერეზისის მარყუჟზე დაკვირვება აჩვენებს, რომ ველის ზრდასთან ერთად მეტამაგნიტური გადასვლების გამო, დამაგნიტების მრუდი იცვლება საფეხურისებრად. ასევე აღმოჩნდა, რომ ნიმუშს გააჩნია მცირე კოერციტიული ველი ($H_c=20$ ერსტედს 300 კელვინ ტემპერატურაზე და 50 კელვინ ტემპერატურაზე $H_c=15$ ერსტედს). ეს შედეგი აჩვენებს, რომ შენაერთი მაგნიტურად რბილია. ფმრ-ის მეთოდის საშუალებით შესწავლილ იქნა Y-ტიპის ჰექსაფერიტული $Ba_{0,6}Sr_{1,4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ მონიკრისტალის მიკროსკოპული მაგნიტური თვისებები. შესწავლილ იქნა ოთახის ტემპერატურაზე ფერომაგნიტური რეზონანსული ველის კუთხეზე დამოკიდებულება და დადგინდა ანიზოტროპიი ველის მნიშვნელობა ($H_{ss} = 1780$ Oe).

ახალი და ძალიან მგრძნობიარე ელექტრულად მოდულირებული ფერომაგნიტური რეზონანსის მეთოდის საშუალებით ვაჩვენეთ მეკ-ის არსებობა ოთახის ტემპერატურაზე. მიღებული შედეგები აჩვენებს რომ Y-ტიპის ჰექსაფერიტული $Ba_{0,6}Sr_{1,4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ მონიკრისტალურ შენაერთს აქვს იშვიათი კომბინაცია მეკ-ის და დიდი დამაგნიტების ოთახის ტემპერატურაზე, რაც ძალიან მნიშვნელოვანია მაგნიტოელექტრული მოწყობილობების შესაქმნელად.

ნეიტრონების გაზნევის მეთოდის საშუალებით Y-ტიპის ჰექსაფერიტული $Ba_{0,6}Sr_{1,4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ მონიკრისტალურ შენაერთში შევისწავლეთ ქირალური მაგნეტიზმი. აღმოჩნდა, რომ „intermediate-II“ და „intermediate-III“ ფაზებში მაგნიტური სისტემა ქირალურია. ეს შედეგი აჩვენებს, რომ „intermediate-II“ ფაზა ფეროელექტრულია და ამ ფაზაში ხდება მაგნიტური ველით ელექტრული პოლარიზაციის ინდუცირება. ეს შედეგი ადასტურებს, რომ Y-ტიპის ჰექსაფერიტულ $Ba_{0,6}Sr_{1,4}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ მონიკრისტალურ შენაერთში მეკ-ი არსებობს ოთახის ტემპერატურაზე.

ლიტერატურა

- Aken, B. B. V., Palstra, T. T., Filippetti, A., & Spaldin, N. A. (2004). The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Materials*, 3(3), 164–170. doi: 10.1038/nmat1080
- Astrov, D. (1960). The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 11(3), 708-709
- Blume, M. (1963). Polarization Effects in the Magnetic Elastic Scattering of Slow Neutrons. *Physical Review*, 130(5), 1670–1676. doi: 10.1103/physrev.130.1670
- Borisov, P., Hochstrat, A., Shvartsman, V. V., & Kleemann, W. (2007). Superconducting quantum interference device setup for magnetoelectric measurements. *Review of Scientific Instruments*, 78(10), 106105-106105-3. doi: 10.1063/1.2793500
- Cheong, S.-W., & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6(1), 13–20. doi: 10.1038/nmat1804
- Choi, Y. J., Yi, H. T., Lee, S., Huang, Q., Kiryukhin, V., & Cheong, S.-W. (2008). Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet. *Physical Review Letters*, 100(4), 047601-047601-4. doi: 10.1103/physrevlett.100.047601
- Dorsey, P., Sun, K., Vittoria, C., Wittenauer, M. A., Friedlander, F. J., & Schindler, A. (1990). Ferrimagnetic resonance linewidth in single-crystal Mn-doped Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂. *Journal of Applied Physics*, 67(9), 5524–5526. doi: 10.1063/1.345872
- Dzyaloshinskii I. E. (1960). On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 37(881), 628–629
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *ChemInform*, 37(44), 759-765. doi: 10.1002/chin.200644216
- Fiebig, M. (2005). Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), R123–R152 . doi: 10.1088/0022-3727/38/8/r01

- Gorter, E. (1957). Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures. *Proceedings of the IEE - Part B: Radio and Electronic Engineering*, 104(5S), 255–260. doi: 10.1049/pi-b-1.1957.0042
- Kamba, S., & Goian, V. (2010). Dielectric, magnetic, and lattice dynamics properties of Y-type hexaferrite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$: Comparison of ceramics and single crystals. *Journal of Applied Physics*, 107(10), 104109. doi: 10.1063/1.3402379
- Khazaradze, G., Thakuria, P., Daraselia, D., Japaridze, D., Angst, M., & Shengelaya, A. (2020). Magnetic and magnetoelectric properties of Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 498, 166177-166179. doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166177
- Khomskii, D. (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2(20). doi: 10.1103/physics.2.20
- Kimura, T. (2012). Magnetoelectric Hexaferrites. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 3(1), 93–110. doi: 10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101
- Kimura, T., Lawes, G., & Ramirez, A. P. (2005). Electric Polarization Rotation in a Hexaferrite with Long-Wavelength Magnetic Structures. *Physical Review Letters*, 94(13), 137201-1-137201-4. doi: 10.1103/physrevlett.94.137201
- Maisuradze, A., Shengelaya, A., Berger, H., Djokić, D. M., & Keller, H. (2012). Magnetoelectric Coupling in Single Crystal Cu_2OSeO_3 Studied by a Novel Electron Spin Resonance Technique. *Physical Review Letters*, 108(24), 247211-247214. doi: 10.1103/physrevlett.108.247211
- Maleyev, S. V. (1962). Polarization Results from Scattering of Neutrons by Ferromagnetic Substances. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 13(4), 860–862.
- Momozawa, N., Yamaguchi, Y., Takei, H., & Mita, M. (1985). Modification of Helix in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Due to Applied Magnetic Field. *Journal of the Physical Society of Japan*, 54(10), 3895-3903. doi:10.1143/jpsj.54.3895

- Muller, J., Collomb, A., Fournier, T., Harrowfield, I., & Samaras, D. (1991). Composition and structure of some $[\text{Ba}_{1-p}\text{Sr}_p]\text{ZnFe}_6\text{O}_{11}$ Y-type hexagonal ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 102(3), 305–313. doi: 10.1016/0304-8853(91)90143-x
- Plakhty, V. P., Kulda, J., Visser, D., Moskvina, E. V., & Wosnitza, J. (2000). Chiral Critical Exponents of the Triangular-Lattice Antiferromagnet CsMnBr_3 Determined by Polarized Neutron Scattering. *Physical Review Letters*, 85(18), 3942–3945. doi: 10.1103/physrevlett.85.3942
- Pollert, E. (1985). Crystal chemistry of magnetic oxides part 2: Hexagonal ferrites. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 11(3), 155–205. doi: 10.1016/0146-3535(85)90033-4
- Quantum Design. (2008). *Physical Property Measurement System: PPMS VSM Option User's Manual*. San Diego, USA: Author.
- Ryan, P. J., Kim, J.-W., Birol, T., Thompson, P., Lee, J.-H., Ke, X., ... Schlom, D. G. (2013). Reversible control of magnetic interactions by electric field in a single-phase material. *Nature Communications*, 4(1), 1334–1341. doi: 10.1038/ncomms2329
- Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1), 317–338. doi: 10.1080/00150199408245120
- Tokura, Y., Seki, S., & Nagaosa, N. (2014). Multiferroics of spin origin. *Reports on Progress in Physics*, 77(7), 076501–076546. doi: 10.1088/0034-4885/77/7/076501
- Wang, J. (2003). Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, 299(5613), 1719–1722. doi: 10.1126/science.1080615
- Wu, S. M., Cybart, S. A., Yu, P., Rossell, M. D., Zhang, J. X., Ramesh, R., & Dynes, R. C. (2010). Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. *Nature Materials*, 9(9), 756–761. doi: 10.1038/nmat2803
- Xu, W., Wang, Z., Yang, J., Bai, W., Zhang, Y., & Tang, X. (2014). Magnetic and Dielectric Properties in Multiferroic Y-type Hexaferrite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 603(1), 235–239. doi: 10.1080/15421406.2014.967614

Yamasaki, Y., Sagayama, H., Goto, T., Matsuura, M., Hirota, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2007). Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric. *Physical Review Letters*, 98(14), 147204-1–147204-4. doi: 10.1103/physrevlett.98.147204

სადისერტაციო სამუშაოების ფარგლებში გამოქვეყნებული სამეცნიერო

ნაშრომების ჩამონათვალი:

1. **Khazaradze, G.**, Thakuria, P., Daraselia, D., Japaridze, D., Angst, M., & Shengelaya, A. (2020). Magnetic and magnetoelectric properties of Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 498, 166177-166179. doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166177
2. **Khazaradze, G.**, Daraselia, D., Japaridze, D., & Shengelaya, A. (2019). Magnetoelectric coupling in Y-type hexaferrite studied by a novel magnetic resonance technique. *Magnetic Resonance in Solids*, 21(3), 1-7. doi:10.26907/mrsej-19307
3. **Khazaradze, G.**, & Shengelaya A. (2020). Chiral magnetic structure of Y-type $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexaferrite in intermediate phase. *Nano studies*, 20 (Accepted for publication).