

Dielektrična svojstva multiferoičnog antiferomagneta

Vedran Brusar

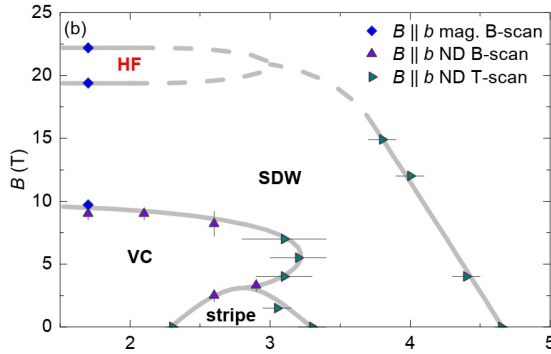
Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

Mentor: dr.sc. Tomislav Ivek
Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb
(Dated: 26. siječnja 2020.)

U ovom seminaru proučavala su se dielektrična svojstva kristala β -TeVO₄. Ispitalo se postojanje feroelektričnosti u nekim od antiferomagnetskih faza uzorka. Tehnikom modificiranog Sawyer-Tower mosta je mjerena polarizacija uzorka za temperature od 1.8 K do 5 K u magnetskim poljima od 0 T i 5 T. Rezultati mjerenja električne polarizacije pokazuju da se za temperature niže od temperature magnetskog faznog prijelaza u vektorsko-kiralnu fazu uspostavlja feroelektrično uređenje, odnosno analizom $P - E$ krivulja vidljiva je pojava histerezne petlje. Takav rezultat ukazuje na multiferoičnost antiferomagnetskog spiralnog stanja.

I. UVOD

Multiferoići su materijali koji pokazuju više feroičnih svojstva poput feromagnetizma, feroelektričnosti i feroelastičnosti. Općenita klasifikacija za materijale koji pokazuju feroelektrična i magnetska svojstva, dijeli multiferoičke u dvije skupine [1]. Multiferoići tipa-I su materijali u kojima nema jakog vezanja feroelektričnosti i magnetizma, odnosno uzroci pojavljivanja tih efekta su različiti. Kritične temperature ovih materijala su često značajno iznad sobne temperature, a u pravilu se feroelektričnost javlja na višim temperaturama od magnetizma. Multiferoići tipa-II su brojniji i otkriveni su ranije od multiferoička tipa-II, a uglavnom su vrijednosti polarizacije za multiferoičke ovog tipa više nego za tip-II. Glavna značajka tipa-II multiferoička proizlazi is toga da je feroelektričnost inducirana magnetskim uređenjem što dovodi do toga da se magnetsko uređenje i feroelektričnost pojavljuju zajedno. Jedan od mogućih mehanizma nastanka feroelektričnosti je posljedica spiralnih uređenja spinova koja mogu slomiti inverziju prostora pomacima određenih iona i time omogućiti stvaranje električnih dipola [2].



Slika 1: Magnetski fazni dijagram β -TeVO₄ za smjer magnetskog polja $H \parallel b$ određen neutronsom difrakcijom. Preuzeto iz [4].

Uzorak na kojem se ispituju multiferoična svojstva je izolator β -TeVO₄. To je kristal monoklinske strukture s

parametrima kristalne rešetke $a = 4.379 \text{ \AA}$, $b = 13.502 \text{ \AA}$, $c = 5.446 \text{ \AA}$ te $\beta = 91.72^\circ$ [3]. Fazni dijagram magnetskih uređenja je prikazan na Slici 1 za magnetska polja koja su paralelna osi b . U slučaju kada nema magnetskog polja, kristal β -TeVO₄ na $T_{N1} = 4.65 \text{ K}$ ulazi iz paramagnetske visokotemperaturne faze u antiferomagnetsku fazu vala gustoće spina (SDW). Druga antiferomagnetska faza je faza spinskih pruga (Stripe) za koju je temperatura prijelaza $T_{N2} = 3.28 \text{ K}$. Posljednja antiferomagnetska faza je spiralna, tzv. vektorsko-kiralna (VC) i javlja se ispod temperature $T_{N3} = 2.28 \text{ K}$. Temperature faznih prijelaza ovise o magnetskom polju pa tako faza spinskih pruga nestaje za magnetska polja veća od 3 T i tada sustav iz faze vala gustoće spina snižavanjem temperature ulazi u vektorsko-kiralnu fazu. Primjerice, za magnetsko polje jakosti 5 T postoje samo dvije temperature prijelaza $T'_{N1} = 4.44 \text{ K}$ i $T'_{N3} = 3.37 \text{ K}$ [4].

Nužan uvjet feroelektričnosti je pojava histereze u polarizacijskoj $P - E$ krivulji, odnosno pojava spontane polarizacije električnih dipola čiji se smjer može mijenjati primjenom električnog polja. Cilj ovog istraživanja je ispitati pojavljuje li se feroelektrično uređenje u nekoj od antiferomagnetskih faza kristala β -TeVO₄.

II. EKSPERIMENTALNA METODA

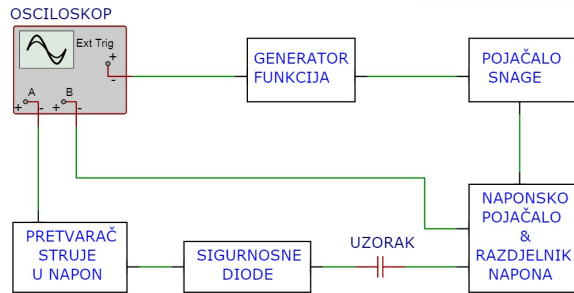
Tehnika kojom se određuje polarizacija uzorka naziva se modificirani Sawyer-Tower most. Za dobivanje polarizacije potrebna je informacija o naboju uzorka. Vremenska ovisnost naboja se može dobiti integracijom ukupne struje I_{uk} po vremenu:

$$Q(t) = \int I_{uk}(t) dt. \quad (1)$$

Iz naboja se može izračunati ukupni električni pomak uzorka koji slijedi kao omjer

$$D(t) = \frac{Q(t)}{A}, \quad (2)$$

gdje je A površina uzorka. Iz električnog pomaka sliedi vremenska ovisnost polarizacije $P(t)$. Poznavanjem ovisnosti električnog polja $E(t)$ može se dobiti ovisnost polarizacije o električnom polju $P(E)$.

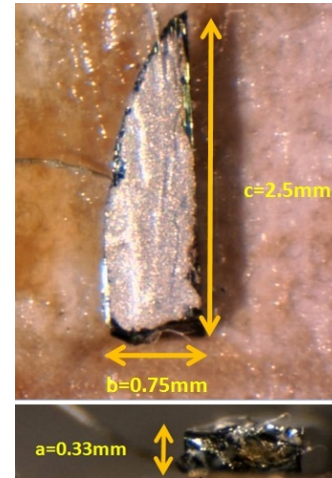


Slika 2: Shema modificiranog Sawyer-Tower mosta za mjerenje polarizacije. Princip rada: na uzorak se primijeni vremenski ovisan napon, a mjeri se vremenski ovisna struja čijom integracijom se dobije ovisnost polarizacije uzorka o naponu.

Shema modificiranog Sawyer-Tower mosta se nalazi na Slici 2. Generator funkcija daje naponski signal koji se prvo pojačava, a zatim se šalje na uzorak gdje stvara električno polje. Strujni signal koji daje uzorak se pojačava i pretvara u naponski signal koji se mjeri u osciloskopu. Primijenjeni signal je sinusoidalan, frekvencije $f = 77$ Hz. Frekvencija je odabrana tako da se umanjuje utjecaj šumova iz gradske električne mreže na frekvenciji 50 Hz i frekvencijama viših harmonika. Snaga signala se pojačava pomoću audiopojačala koje može dati struju bez izobličenja napona u slučaju da uzorak bude vodljiv. Naponsko pojačalo u kojem je niz transformatora dodatno povećava amplitudu napona. Primjena pojačanog napona na uzorku stvara struju koja se mjeri strujnim prepojačalom. Prepojačalo na izlazu daje naponski signal proporcionalan struji kroz uzorak, a taj se signal očitava na osciloskopu. Pojačanje strujnog prepojačala iznosi $1 \mu\text{A}/\text{V}$, a ono je zaštićeno diodama koje ograničavaju maksimalnu struju. Da bi se dobilo električno polje na uzorku treba pouzdano očitati primijenjeni napon na uzorku. U tu svrhu služi razdjelnik napona koji smanjeni napon izvora šalje na drugi kanal osciloskopa. Osciloskop je spojen na računalo koje zapisuje podatke iz oba kanala osciloskopa za određenu temperaturu.

Tijekom eksperimenta je potrebna kontrola temperature, stoga se uzorak nalazi u metalnom kriostatu s tekućim dušikom i tekućim helijem. Temperature koje se mogu postići kreću se između 1.85 K i 300 K. Uzorak se hladi tekućim helijem, a prijelaz topline između okoline i helijeve kupke minimizira se stijenkama u kojima je vakuum i prostorom u kojem je tekući dušik. Kako je temperatura vrelišta tekućeg helija na temperaturi oko 4.2 K, a eksperiment zahtjeva niže temperature, primjenjuje se tehnika pumpanja para iznad helijeve kupke. Pomoću pumpe se snižava tlak para helija i tako se omogućuje

atomima iz tekuće faze helija s najvišom energijom da ispare. Kao rezultat, srednja energija ostatka tekućeg helija se smanji, čime se temperatura snizi.



Slika 3: Prikaz geometrije uzorka $\beta\text{-TeVO}_4$. Vidljivi su kontakti i vodljiva srebrna pasta.

Uzorak se montira na kraj ožičenog nosača koji se umeće u prostor za uzorak kriostata. Orijehtacija kristalnih osi poznata je i prethodno određena difrakcijom X-zraka. Nosač sadrži temperaturni senzor *Cernox* i električni grijač u obliku kapice koja se postavlja oko uzorka i temperaturnog senzora. Grijač daje mogućnost zagrijavanja uzorka i kontrolu brzine grijanja i hlađenja. Grijač je izrađen od bifilarno zamotane žice čime se izbjegava stvaranje magnetskog polja uslijed struje grijanja. U kriostatu se nalazi supravodljivi magnet koji se također hladi tekućim helijem, a omogućava primjenu longitudinalnog magnetskog polja do 5T.

Dimenzije uzorka su $a = 0.33$ mm, $b = 0.75$ mm i $c = 2.5$ mm, a na njega se postavlja električni kontakti pomoću srebrne paste *DuPont 4929N*. Uzorak se zatim zlatnim žicama promjera $20 \mu\text{m}$ spaja na električne kontakte na nosaču uzorka. Uzorak se može vidjeti na Slici 3. Željena orijentacija se postiže fiksiranjem uzorka pomoću ljepila *GE Varnish*. Uzorak je za vrijeme eksperimenta zbog dobre termalizacije u atmosferi helija. U ovom eksperimentu uzorak je orijentiran tako da je $E \parallel a$, $H \parallel b$. Mjerenja se izvode u dva dijela. Bez magnetskog polja i za magnetsko polje od 5 T.

III. ANALIZA PODATAKA

Podatci iz prvog kanala osciloskopa daju vremensku ovisnost električnog pomaka korištenjem izraza (1) i (2) za određenu temperaturu. Iz drugog kanala osciloskopa dobije se informacija o električnom polju uzorka u ovisnosti o vremenu $E(t)$. Ovi podaci daju konačnu ovisnost ukupnog električnog pomaka o električnom polju, $D(E)$, što opisuje odgovor uzorka na primijenjeno polje. Kako u ukupni električni pomak ulazi više različitih doprinosa

[5], ta veličina nije dobar pokazatelj feroelektričnosti.

Jedan od doprinosa koji ulazi u električni pomak je omski doprinos koji uzrokuje struju propuštanja, a posljedica je konačnog otpora uzorka. Taj doprinos se može ukloniti tako da se prije integracije od ukupne struje oduzme struja propuštanja I_{leak} :

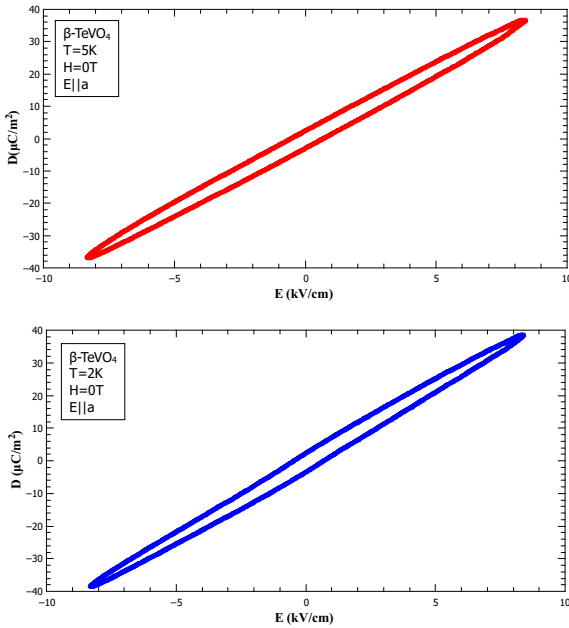
$$I(t) = I_{uk}(t) - I_{leak}(t). \quad (3)$$

Struja propuštanja je proporcionalna naponu na prvom kanalu osciloskopa, $I_{leak}(t) = U(t)/R_{leak}$, gdje je tipična vrijednost otpora $R_{leak} = 110 \text{ G}\Omega$. Integracijom struje $I(t)$ i korištenjem izraza (2) dobije se novi električni pomak $D'(t)$ koji ne sadrži doprinos struje propuštanja.

Da bi se dobio nelinearni efekt feroelektričnosti, iz $D'(E)$ se oduzima dielektrični linearni doprinos:

$$P_{FE}(E) = D'(E) - \epsilon_0 \epsilon_{ind} E, \quad (4)$$

gdje je $P_{FE}(E)$ tražena feroelektrična polarizacija, ϵ_0 je permitivnost vakuumu, a ϵ_{ind} je relativna dielektrična permitivnost uzorka, a tipični iznos je 5.



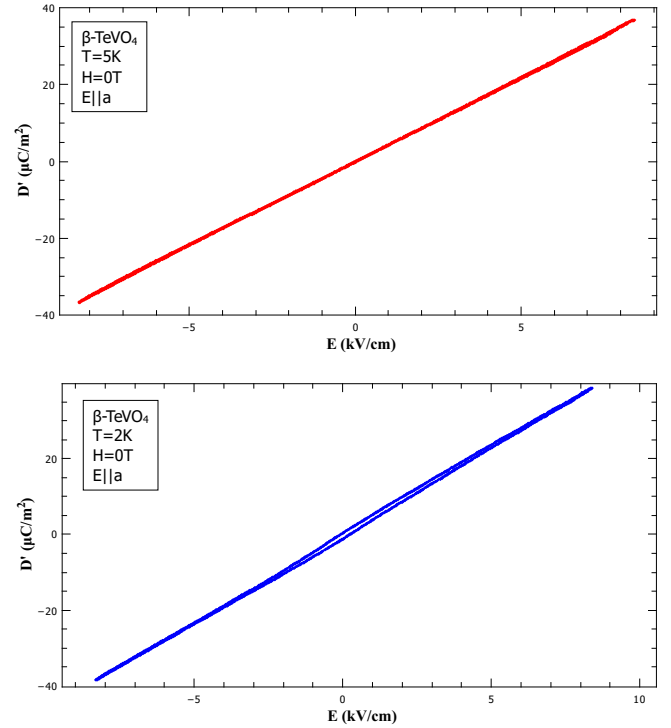
Slika 4: Usporedba odvisnosti električnog pomaka o električnom polju, $E||a$, $H = 0$, u paramagnetskoj fazi (gore) i vektorsko-kiralnoj fazi (dolje). Doprinos struje propuštanja nije oduzet. Bez detaljnije analize obje faze pokazuju prividno vrlo sličan električni pomak.

Ovakva analiza podataka je napravljena za niz temperature od 1.8 K do 5 K pri magnetskim poljima od 0 T i 5 T. Iz dobivenih krivulja je dobivena saturacijska (maksimalna) vrijednost polarizacije.

Sljedeće slike prikazuju usporedbu analize za temperature od 2 K i 5 K, kada nema magnetskog polja. Slika

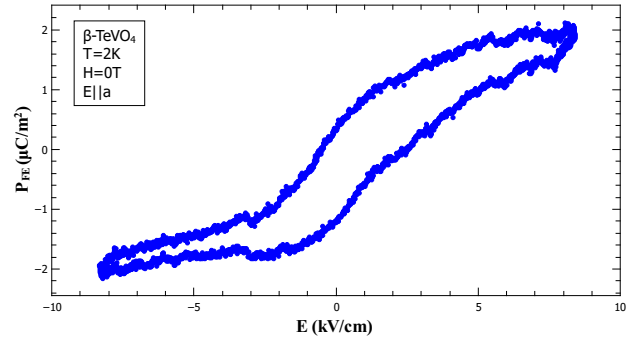
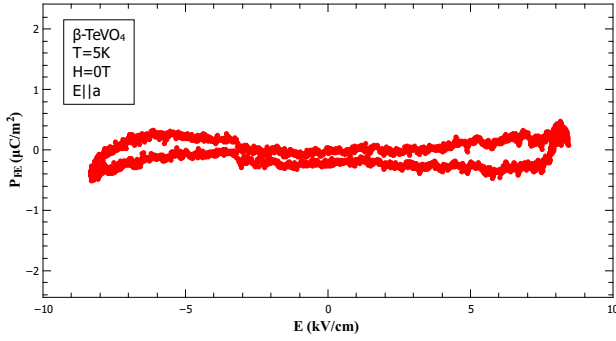
4 prikazuje električne pomake u ovisnosti o električnom polju. Temperatura uzorka od 5 K odgovara paramagnetskoj fazi, a temperatura od 2 K vektorsko-kiralnoj fazi. Električni pomaci za obje temperature izgledaju slično i nije moguće vidjeti postoji li feroelektrični odaziv uzorka.

Na Slici 5 je prikazana odvisnost električnog pomaka D' o električnom polju nakon što je oduzet doprinos struje propuštanja. Uočljive su razlike između dvije faze. Električni pomak u paramagnetskoj fazi pokazuje linearnu odvisnost o električnom polju što ukazuje da nema daljnjih značajnih nelinearnih doprinosa u električnom pomaku. S druge strane u vektorsko-kiralnoj fazi uočava se odstupanje od linearnosti u vidu otvaranja histereze.



Slika 5: Usporedba odvisnosti električnog pomaka o električnom polju nakon što je oduzet doprinos struje propuštanja, $E||a$, $H = 0$, u paramagnetskoj fazi (gore) i vektorsko-kiralnoj fazi (dolje). Paramagnetska faza ima linearni odziv na primijenjeno električno polje. S druge strane, vektorsko-kiralna faza pokazuje jasno otvaranje histereze u električnoj polarizaciji.

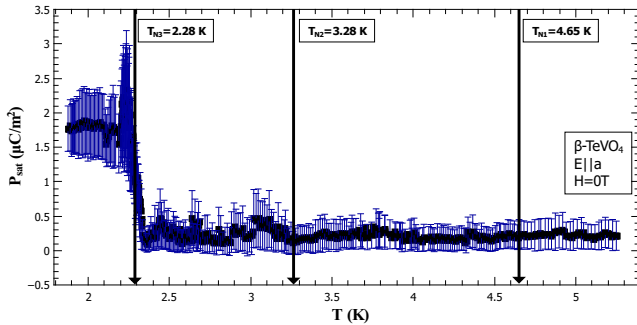
Oduzimanjem linearnog doprinosa ostaje feroelektrična polarizacija, a njena odvisnost o električnom polju je prikazana na Slici 6. Vektorsko-kiralna faza pokazuje jasnu histereznu petlju što potvrđuje postojanje feroelektričnosti pri temperaturi od 2 K. Značajke dijagrama koje na to upućuju su postojanje polarizacije kada je električno polje jednako nuli, odvisnost polarizacije o prethodnim stanjima te postojanje saturacije polarizacije. Na 5 K nema feroelektrične histereze, tj. dobivena feroelektrična polarizacija je nula unutar sistematske pogreške eksperimentalnog postava.



Slika 6: Usporedba ovisnosti feroelektrične polarizacije o električnom polju nakon što su oduzeti doprinosi struje propuštanja i linearni dielektrični doprinos, $E||a$, $H = 0$, u paramagnetskoj fazi (lijevo) i vektorsko-kiralnoj fazi (desno). U vektorsko-kiralnoj fazi vidi se histeretna petlja, a u paramagnetska faza prikazuje mali efekt koji je unutar sistematske pogreške eksperimentalnog postava.

IV. REZULTATI

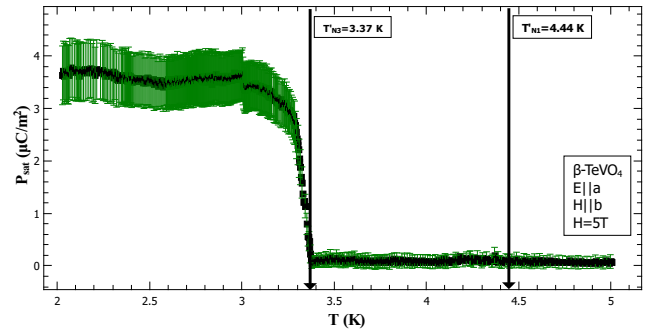
Očitane vrijednosti saturacijske polarizacije za svaku od temperatura mjerenja pri $H = 0$ T se mogu vidjeti na Slici 7. Na slici su ucrtane temperature prijelaza T_{N1} , T_{N2} i T_{N3} iz faznog dijagrama β -TeVO₄. Jasno je vidljivo da se konačna feroelektrična polarizacija pojavljuje samo ispod T_{N3} temperature, odnosno feroelektrični fazni prijelaz podudara se s magnetskim faznim prijelazom u vektorsko-kiralnu fazu.



Slika 7: Ovisnost saturacijske polarizacije o temperaturi bez prisustva magnetskog polja, $E||a$. Vidljivo je podudaranje feroelektrične faze i vektorsko-kiralne faze.

Rezultati dobiveni iz mjerenja pri magnetskom polju od 5 T su prikazani na Slici 8. Primjenom magnetskog polja temperatura feroelektričnog prijelaza pomiče se na višu temperaturu, u skladu s magnetskim faznim prijelazom iz SDW faze u vektorsko-kiralnu fazu (T'_{N3}). Ovaj rezultat proširuje zaključak o pojavi feroelektrične polarizacije, odnosno da je feroelektričnost uzrokovana spiralnim magnetskim uređenjem, tj. vektorsko-kiralnom fazom.

Najviše dostupno električno polje u postavu eksperimenta na ovom uzorku bilo je ograničeno na ~ 10 kV/cm uslijed opaženih električnih proboja u prostoru uzorka



Slika 8: Ovisnost saturacijske polarizacije o temperaturi za magnetsko polje od 5 T, $E||a$, $H||b$. Vidljivo je podudaranje feroelektrične faze i vektorsko-kiralne faze.

na višim poljima. Iako oblik P-E krivulja govori o blizini potpune feroelektrične saturacije, postoji mogućnost da zbog relativno niskog električnog polja saturacija možda nije ostvarena. Oznake pogreške na Slikama 6 i 7 određene su s tim na umu.

V. ZAKLJUČAK

Cilj eksperimenta je bio utvrditi dielektrična svojstva kristala β -TeVO₄ na niskim temperaturama koje obuhvaćaju različita magnetska uređenja. Tehnikom modificiranog Sawyer-Tower mosta je izmjerena polarizacija kristala pri vrijednostima magnetskog polja $H = 0$ T i $H = 5$ T. Ustanovljeno je postojanje feroelektričnosti i njeno poklapanje s vektorsko-kiralnom fazom.

ZAHVALE

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Tomislavu Iveku i Martini Dragičević na uloženom trudu i vremenu pri izradi

ovog seminara. Eksperimentalna mjerenja izvršena su u Laboratoriju za magnetotransport i dielektričnu spektroskopiju Instituta za fiziku u sklopu projekta HRZZ IP-2018-01-2730 ColDynaMo.

LITERATURA

- [1] D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009)
- [2] K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. Phys* **58**, 321–448 (2009)
- [3] Yu. Savina, O. Bludov, V. Pashchenko, S. L. Gnatchenko, P. Lemmens, and H. Berger, *Phys. Rev. B* **58**, 104447 (2011)
- [4] M. Pregelj, A. Zorko, M. Klanjšek, O. Zaharko, J. S White, O. Prokhenko, M. Bartkowiak, N. Nojiri, H. Berger, and D. Arčon, *Phys. Rev. B* **100**, 094433 (2019)
- [5] H. Yan, F. Inam, G. Viola, H. Ning, H. Zhang, Q. Jiang, T. Zeng, Z. Gao, and M. J. Reece, *Journal of Advanced Dielectrics* **1**, 107-118 (2011)