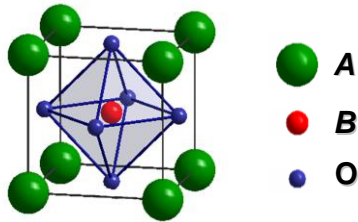


Multiferroiki, czyli materiały, w których współistnieją kilka jakościowo odmiennych uporządkowań dalekiego zasięgu, np. magnetyczne i ferroelektryczne, są niezwykle interesującą, zarówno z punktu widzenia potencjalnych zastosowań jak i badań podstawowych, intensywnie badaną klasą materiałów. Przewiduje się zastosowanie multiferroików w elementach pamięci (dane byłyby zapisywane w bitach magnetycznych, a stan bitów byłby zmieniany polem elektrycznym). Mogą one także znaleźć zastosowanie m.in.: w czujnikach pola magnetycznego, w głowicach zapisu/odczytu w twardych dyskach, w stałych magnesach przełączanych polem elektrycznym i w magnonice - jako wzmacniacze fal spinowych. Multiferroiki mogą też przyczynić się do rozwiązania problemu zasilania czujników w sieci bezprzewodowej – jako elementy pobierające energię ze zmiennego pola magnetycznego i przetwarzające ją na energię baterii kondensatorów.

Projekt dotyczy badania właściwości cieplnych, dielektrycznych i magnetycznych manganitów $Sr_{1-x}Ba_xMn_{1-y}T_yO_3$ (gdzie $T = Ti, Fe$) oraz zachodzących w tych materiałach przemian fazowych. Są to związki o strukturze zdeformowanego perowskitu (rys. 1) i ogólnym wzorze chemicznym, ABO_3 , gdzie duże



Rys. 1. Struktura krystaliczna idealnego perowskitu ABO_3 .

jony strontu i baru zajmują pozycje A, a małe jony manganu i jony T zajmują pozycje B. Jony B ulokowane są wewnątrz ośmiościanów utworzonych przez 6 otaczających je jonów tlenu. Jony A znajdują się w przestrzeniach pomiędzy ośmiościanami BO_6 . Związki z rodziny $Sr_{1-x}Ba_xMnO_3$ są antyferromagnetycznymi izolatorami, a dla $x \geq 0.45$ wykazują dodatkowo spontaniczną polaryzację elektryczną, P_S , należą więc do klasy multiferroików. P_S pojawia się w wyniku przemiany fazowej związanej z deformacją ośmiościanów tlenowych. Dla $x = 0.5$ temperatura przemiany $T_C \sim 400$ K jest zbliżona do T_C w klasycznym ferroelektryku $BaTiO_3$. Wspomniana deformacja polega na tym, że

oktaedry ulegają rozciągnięciu, a jony Mn przesuwają się z ich środka - w stronę jednego z jonów tlenu. Jest to zjawisko unikatowe, gdyż na ogół w przypadku perowskitów zawierających magnetyczne jony B (np. Mn) przesunięcie jonu B ze środka ośmiościanu jest niekorzystne energetycznie. Uważa się, że czynnikiem odpowiedzialnym za wystąpienie przesunięcia jonów Mn jest rozciągnięcie wiązań Mn-O, spowodowane zastąpieniem części jonów Sr jonami Ba, o większym promieniu jonowym.

Oczekuje się, że podobny efekt „wzmocnienia” właściwości ferroelektrycznych i multiferroicznych (zwiększenie T_C i wywołanie uporządkowania magnetycznego) można uzyskać dla związku $BaTiO_3$ poprzez częściowe zastąpienie Ti mniejszymi jonami Mn. Z drugiej strony zastąpienie Mn jonami Ti w $(Sr,Ba)MnO_3$ powinno umożliwić zastąpienie większej liczby jonów Sr jonami Ba, wzmacniając przesunięcie jonów Mn z centrów oktaedrow i zwiększając wartość P_S w fazie uporządkowanej magnetycznie. Z kolei zastąpienie jonów Mn jonami Fe powinno wzmocnić sprzężenie magnetyczne i podwyższyć temperaturę przejścia magnetycznego. Możliwe jest także, iż wprowadzenie jonów Fe zmieni rodzaj uporządkowania z antyferromagnetycznego na ferromagnetyczne, które byłoby korzystniejsze ze względu na zastosowania.

W związkach $Sr_{1-x}Ba_xMnO_3$ przejście do fazy antyferromagnetycznej, zachodzące w temperaturze niższej niż przemiana ferroelektryczna, znacznie zmniejsza deformację tetragonalną oktaedrow tlenowych i przemieszczenie jonów Mn z centrów oktaedrow, a tym samym - wartość P_S . Nie powoduje jednak całkowitego zaniku fazy ferroelektrycznej, w związku z czym fazy antyferromagnetyczna i ferroelektryczna współistnieją ze sobą, a materiał jest multiferroikiem.

Głównymi celami proponowanych badań są:

1. Ustalenie czy zastępowanie Ti jonami Mn zwiększa T_C i indukuje fazę magnetyczną w $BaMn_{1-y}Ti_yO_3$.
2. Ustalenie czy można zwiększyć T_C oraz P_S i zmniejszyć efekt redukcji P_S w fazie magnetycznej $Sr_{1-x}Ba_xMn_{1-y}T_yO_3$ poprzez częściowe zastąpienie Mn jonami Ti i Fe i zwiększenie zawartości Ba.
3. Zbadanie charakteru uporządkowania magnetycznego w $Sr_{1-x}Ba_xMn_{1-y}T_yO_3$ i zbadanie czy można zmienić porządek z antyferromagnetycznego na ferromagnetyczny, zastępując częściowo Mn jonami Ti i Fe.
4. Wyznaczenie diagramu fazowego związków $Sr_{1-x}Ba_xMn_{1-y}T_yO_3$, w szczególności zbadanie wpływu zawartości Ba na temperaturę, „ostrość” i rodzaj przejścia fazowego z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej i z fazy paramagnetycznej do uporządkowanej magnetycznie.

Jako główną metodę badawczą wybrano pomiar ciepła właściwego, gdyż jest to wielkość bardzo czuła na wszystkie przemiany fazowe. Pomiar będą wykonane metodą relaksacyjną w zakresie od 2 do 400 K, w polu magnetycznym do 9 T oraz metodą kalorymetrii różnicowej - od 300 do 800 K. Dodatkowo wykonane będą pomiary namagnesowania od 2 do 800 K, w polu magnetycznym do 9 T, pomiary namagnesowania pod ciśnieniem do 10 kbar (1 GPa) - w zakresie od 3 do 300 K, w polu magnetycznym do 5 T, jak również uzupełniające badania właściwości dielektrycznych. Dodatkowo wykonane zostaną obliczenia z pierwszych zasad, w przybliżeniu funkcjonału gęstości (DFT), w celu zrozumienia właściwości badanych materiałów.