Ferroelektromagnetyczne jednofazowe materiały inteligentne

ZYGMUNT SUROWIAK, DARIUSZ BOCHENEK

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa

Wprowadzenie

Od wielu lat najpierw tylko marzeniem a później także dążeniem ludzkości było zbudowanie urządzenia (maszyny) przeznaczonego do realizacji niektórych czynności manipulacyjnych, lokomocyjnych, informacyjnych i intelektualnych człowieka. Urządzenie takie (o wyglądzie ludzkim, mające pewne właściwości intelektualne, wolne od wszelkich uczuć i zdolne do podejmowania samodzielnych decyzji) zostało po raz pierwszy nazwane w 1920 roku przez K. Čapka *robotem* w jego sztuce „science fiction" pt. „R.U.R. (ang. *Rossums Uniwersal Robots*). Pierwsze zbudowane roboty (**roboty I generacji**) realizują zadane programy ruchowe, tzn. są zdolne do samodzielnego wykonania i powtarzania zaprogramowanych prostych czynności. **Roboty II generacj**i (Instytut Technologiczny w Massachusetts, USA, 1961rok, tzw. *manipulator Ernsta*) mają różne „*zmysły*" (dotyku, wzroku, słuchu), reagują na dotyk i sygnały dźwiękowe, mają pewną zdolność rozróżniania kształtów i barw, reagują na promieniowanie jonizujące oraz na zmiany temperatury, ciśnienia, wilgotności, stężenia gazu itp. Najnowsze roboty (**roboty III generacji**) są wyposażone w bardziej „*rozwinięte zmysły*" (wzroku – umożliwiającego obserwacje zmian środowiska i słuchu – umożliwiającego komunikacje głosową). Wykorzystują one układy *sztucznej inteligencji* (ang. *artificial inteligence system*) oparte na technice komputerowej.

Przedmiotem sztucznej inteligencji jest komputerowe rozwiązywanie problemów sposobami wzorowanymi na naturalnych działaniach, zachowaniach i procesach poznawczych człowieka. Poznanie procesów uczenia się i wykorzystywania wiedzy przez człowieka do rozwiązywania problemów stanowi zasadnicze zagadnienie sztucznej inteligencji i punkt wyjścia do projektowania programów komputerowych, które symulują ludzkie zachowania i procesy poznawcze.

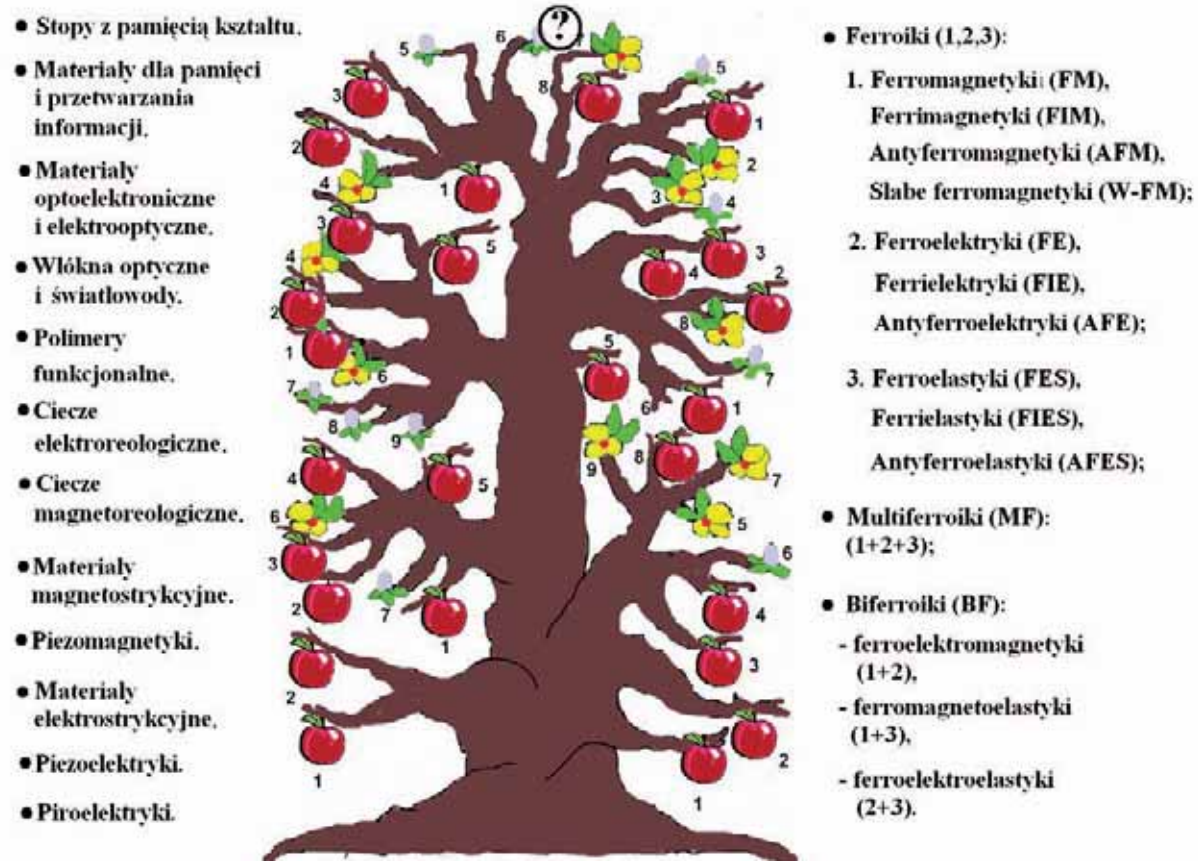
Gdy J. McCarty z Massachusetts Institute of Technology (USA) utworzył w 1955 roku termin „*sztuczna inteligencja*" zapewne nie wyobrażał sobie, jak mądre będą różne maszyny początków XXI wieku. Komputery sterują dzisiaj procesami produkcyjnymi, lotem samolotów (pilot automatyczny), ruchem statków i pociągów, ruchem ulicznym, lotem pojazdów kosmicznych i rakiet balistycznych, a także działaniem układów pomiarowych i zaawansowanych urządzeń gospodarstwa domowego.

Informatycy uzbrajają komputery w coraz to nowsze i doskonalsze oprogramowanie zwiększając systematycznie inteligencję sterowanych przez nie układów elektronicznych. Wspomnieć w tym miejscu należy o badaniach nad tzw. *sieciami neuronowymi*, czyli programami imitującymi pracę poszczególnych komórek nerwowych ludzkiego mózgu. Istotą takich sieci jest możliwość uczenia się poprzez tworzenie połączeń między „*neuronami*".

Obecnie komputery sterują działaniem różnych urządzeń albo zgodnie z zadanymi z góry programami, albo zgodnie z zaleceniami przekazywanymi za pomocą fal radiowych lub impulsów elektrycznych, których źródłem są różnego rodzaju *sensory* (czujniki, detektory) i *przetworniki*. Sensory temperatury, ciśnienia, promieniowania itd. oraz przetworniki piroelektryczne, piezoelektrycznie itd. spełniają rolę zakończeń nerwowych układów ze sztuczną inteligencją. Nieodzowną częścią takich układów jest wysokozaawansowany system pamięci komputerowej.

Bazą do budowy układów ze sztuczną inteligencją są specjalne materiały charakteryzujące się specyficzną aktywnością fizyczną. Otrzymanie takich materiałów wymaga stosowania wysokozaawansowanych technologii, w tym nanotechnologii. Już w latach 60-tych w Instytucie Technologicznym w Massachusetts (USA) nadano tego typu materiałom miano *materiałów inteligentnych* (ang. *smart materials*). Pojęcie to jest definiowane w rozmaity sposób. Cechy funkcjonalne takich materiałów dobrze oddaje definicja zaproponowana w 2001 roku przez A.Lawvere'a z Face Intern. Corporation w Norflok (USA) [1]: „*Materiały inteligentne są to materiały szczególnie silnie reagujące i „odpowiadające" na oddziaływania zewnętrzne* (*sensory, przetworniki itd.*) *i/lub służące do budowy różnorodnych elementów pamięci* (*kształtu, informacji itd.*)". Rodzina materiałów inteligentnych jest bardzo liczna. Przykłady tego typu materiałów przedstawione na rys. 1. obejmują zarówno kryształy, polikryształy (materiały ceramiczne) i kompozyty jak i cienkie warstwy oraz układy wielowarstwowe [np. 1-15].

Materiałami inteligentnymi nie są więc materiały o stałych właściwościach, nie zmieniających się pod wpływem oddziaływań zewnętrznych oraz materiały niezdolne do zapamiętania informacji, kształtu itd. Materiały są tym inteligentniejsze im silniej zmieniają się ich właściwości pod wpływem impulsów zewnętrznych, im wykazują większą pojemność pamięci informatycznej itd. Materiały inteligentne, których funkcja odpowiedzi (reakcja na bodźce) związana jest z jednym, ściśle określonym rodzajem oddziaływań zewnętrznych (np. impuls elektryczny, kwant promieniowania o określonej energii itd.) nazywane są *materiałami inteligentnymi I generacji*, natomiast materiały, których ściśle określona właściwość ulegać może gwałtownym zmianom pod wpływem dwu lub więcej różnych bodźców zewnętrznych (np. *T*, *p*, *E*, *H* itd.)



Rys. 1. Przykłady materiałów inteligentnych

wykazują podwyższoną inteligencję, czyli są *materiałami inteligentnymi II generacji*.

W rodzinie materiałów inteligentnych nie znalazło się, zatem miejsce dla złota, srebra, platyny, diamentu i wielu innych powszechnie cenionych i znanych pierwiastków i związków, które wyróżniają się wysoką stabilnością swoich właściwości i parametrów fizycznych a nie reagują na bodźce zewnętrzne, a więc zachowują się zgodnie z maksymą: „*mówił dziad do obrazu, a obraz do niego ani razu*".

Wśród materiałów inteligentnych stosowanych w szeroko pojętej elektronice szczególne miejsce zajmują *ferroiki* (materiały inteligentne I generacji) i *multiferroiki* (materiały inteligentne II generacji).

W 1969 roku K. Aizu [16] objął wspólną nazwą *ferroiki* trzy grupy materiałów charakteryzujących się:

- spontanicznym namagnesowaniem M_s (FM, AFM, FIM, W-FM);
- spontaniczną polaryzacją P_s (FE, AFE, FIE);
- spontaniczną deformacją struktury krystalicznej η_s (FES, AFES; FIES).

Nazwa ferroiki nie ma bezpośredniego związku z żelazem (łac. *ferrum*), a wskazuje natomiast, że pomimo różnych mechanizmów fizycznych związanych ze zjawiskami powstawania M_s, P_s, i η_s, materiały mające w swej nazwie przedrostek „*ferro*" charakteryzuje wiele cech wspólnych, w tym:

- stany spontanicznego namagnesowania, polaryzacji i deformacji powstają w wyniku strukturalnych przemian fazowych (PM – FM, PE-FE, PES – FES) w magnetycznym punkcie Curie (T_{CM}), w temperaturze Neela dla AFM (T_N) i w ferroelektrycznym punkcie Curie (T_{CE});
- podczas przemian fazowych powstają ferromagnetyczne (ferroelektryczne, ferroelastyczne) domeny, czyli obszary wykazujące uporządkowanie magnetyczne (elektryczne, sprężyste);
- każdy z ferroików wykazuje jemu właściwy parametr uporządkowania układu magnetycznego (M_s), układu elektrycznego (P_s) i układu sprężystego (η_s);
- parametry uporządkowania zmieniają się pod wpływem oddziaływań zewnętrznych (P_s – pod wpływem pola elektrycznego E, M_s – pod wpływem pola magnetycznego H i η_s – pod wpływem zewnętrznego naprężenia mechanicznego σ);
- zmiany $M(H)$, $P(E)$ i $\eta(\sigma)$ mają charakter histerezowy;
- w punkcie przemiany fazowej mają miejsce anomalie właściwości magnetycznych (dielektrycznych, sprężystych);
- dzięki właściwościom magnetostrykcyjnym (elektrostrykcyjnym, piezoelektrycznym) mają zdolność przetwarzania energii magnetycznej (elektrycznej) w energię mechaniczną.

Unikalne właściwości ferroików znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach techniki. Rozwój technologii wytwarzania i badań ferroików w dużej mierze zadecydował i nadal decyduje o rozwoju cywilizacyjnym.

Już na przełomie lat 50-tych i 60-tych ubiegłego wieku G.A. Smoleński et. al. [17] i Yu.N. Venevcev et. al. [18] odkryli, że niektóre perowskitowe ferroelektryki (FE) wykazują właściwości magnetyczne i są równocześnie albo antyferromagnetykami (AFM), ferrimagnetykami [FIM] lub słabymi ferromagnetykami [W-FM]. W zsyntetyzowanych przez nich

ferroelektrykach stan FIM lub W-FM pojawia się najczęściej w temperaturach bliskich zeru bezwzględnemu (T < 9 K). Współistnienie w tej samej fazie stanu ferroelektrycznego i słabego ferromagnetyzmu w znacznie wyższej temperaturze ($T_N \approx 120$ K; $T_{CE} = 64$ K) odkryli w 1966 roku E. Ascher et. al. [19] w Ni-J-boracycie ($Ni_9B_7O_{13}J$).

Materiały wykazujące równocześnie uporządkowanie elektryczne (FE – ferroelektryczne, AFE – antyferroelektryczne lub FIE – ferrielektryczne) oraz uporządkowanie magnetyczne (FM – ferromagnetyczne, AFM – antyferromagnetyczne lub FIM ferrimagnetyczne) nazywane są *ferroelektromagnetykami* (FEM).

Feroelektromagnetyki odkryte przez G.A. Smoleńskiego et al. [17] są zatem materiałami, w których w tej samej fazie występuje równoczesne uporządkowanie magnetyczne i elektryczne. Materiały wykazujące w tej samej fazie równocześnie co najmniej dwa stany ferroikowe H. Schmid w 1994 roku [2] nazwał *multiferroikami*. W tego typu materiałach M_s, P_s, i η_s mogą być zmieniane zarówno przez pole magnetyczne (H), pole elektryczne (E) jak i przez naprężenie mechaniczne (σ).

W niektórych multiferroikach występują tylko dwa uporządkowane podukłady. Materiały takie nazywane są *biferroikami*, a należą do nich:

- ferroelektromagnetyki (FM + FE);
- ferroelektroelastyki zwane też elastoferroelektryki (FE + FES);
- ferromagnetoelastyki zwane też elastoferromagnetyki (FM +FES).

Możliwości aplikacyjne multiferroików są znacznie szersze w stosunku do zastosowań ferroików. Zależą one przede wszystkim od stopnia wzajemnego sprzężenia poszczególnych podukładów (magnetycznego, elektrycznego i sprężystego). W zależności od składu chemicznego, struktury krystalicznej, temperatury, itd. w multiferroikach może mieć miejsce pełne sprzężenie, częściowe sprzężenie, a także może wystąpić całkowity brak sprzężenia podukładów [3]. Sprzężenie poszczególnych podukładów było i nadal pozostaje podstawowym problemem badawczym multiferroików [np. 4].

Multiferroiki charakteryzują się znacznie podwyższoną inteligencją w stosunku do inteligencji ferroików. Przejawia się to między innymi w tym, że reagują i odpowiadają na działanie większej liczby bodźców zewnętrznych różnorodnej natury (magnetycznej, elektrycznej, mechanicznej, termicznej itd.) oraz stwarzają większe możliwości zastosowań w układach pamięci informacji i ich przetwarzania.

Od dziesięciu lat prowadzone są intensywne badania multiferroików, a zwłaszcza ferroelektromagnetyków. Celem ich jest poszukiwanie materiałów inteligentnych wykazujących równoczesne uporządkowanie magnetyczne i ferroelektryczne w warunkach normalnych i charakteryzujących się silnym sprzężeniem obydwu podukładów oraz badanie możliwości zastosowań otrzymanych materiałów w automatyce, elektronice, robotyce, elektroakustyce i w innych dziedzinach współczesnej techniki.

Ferroelektromagnetyki charakteryzują się silnym *efektem magnetoelektrycznym* (ME), polegającym na równoczesnym występowaniu polaryzacji elektrycznej (P) pojawiającej się pod wpływem pola magnetycznego (H) i magnetyzacji (M) indukowanej polem elektrycznym (E). Magnetoelektryki wykazują równocześnie dalekie uporządkowanie momentów magnetycznych i dipoli elektrycznych. Efekt ME może występować w dwóch grupach materiałów:

- w ferroelektromagnetykach *jednofazowych* (związkach i roztworach stałych monokrystalicznych, polikrystalicznych (ceramicznych) i cienkowarstwowych);
- w ferroelektromagnetykach *kompozytowych* (jednorodnych – ang. *particulate composites* PCs i warstwowych – ang. *laminate composites* LCs).

Celem niniejszej pracy jest skrótowe przedstawienie, na podstawie danych literaturowych oraz wyników prac własnych, stanu badań ceramicznych ferroelektromagnetyków jednofazowych. Kompozytowe ferroelektomagnetyki będą tematem odrębnej pracy.

Efekt magnetoelektryczny

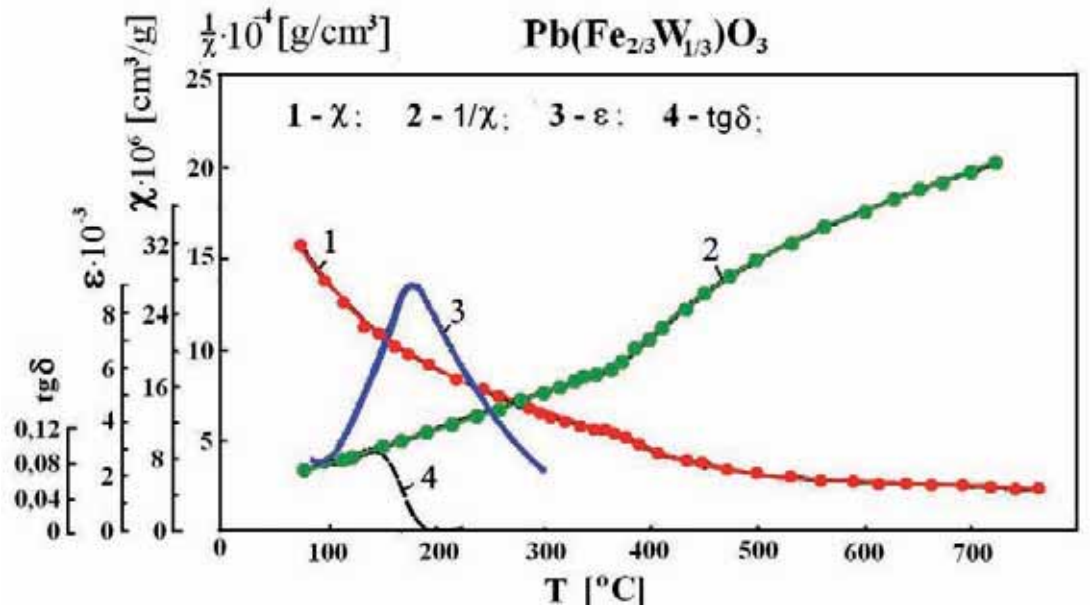
Ogólna charakterystyka

Już w latach 1916/1917 S.A. Boguslavskij, profesor Uniwersytetu Moskiewskiego, przewidział, że w niektórych ciałach stałych pole elektryczne (E) może łącznie z elektryczną polaryzacją (P) wywołać namagnesowanie (η), a pole magnetyczne (M) – namagnesowanie (η) i polaryzację (P). Hipoteza ta doczekała się potwierdzenia dopiero w 1950 roku, kiedy to eksperymentalnie odkryto efekt magnetoelektryczny w Cr_2O_3. Efekt magnetoelektryczny (ME) w tym materiale polegał na zmianie elektrycznej polaryzacji w odpowiedzi na działanie zewnętrznego pola magnetycznego H lub na indukowaniu namagnesowania pod wpływem działania zewnętrznego pola elektrycznego E.

Istotny wkład w rozwój technologii wytwarzania i badań *magnetoelektryków* wniosły prace G.A. Smoleńskiego et al., [17, 20, 21] prowadzone w latach 50-tych i 60-ych. W ferroelektrycznych perowskitach (ABO_3) zastępowali oni diamagnetyczne d^0 kationy B magnetycznymi d^n kationami. Pierwszymi ferroelektrykami wykazującymi właściwości magnetyczne były $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ i $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. W perowskitowych roztworach stałych diamagnetyczne kationy (Mg^{2+} i W^{6+}) itd. odpowiadające za uporządkowanie ferroelektryczne są częściowo podstawiane przez kationy d^5 Fe^{3+}, odpowiedzialne za uporządkowanie magnetyczne. Perowskity te wykazują równocześnie właściwości ferroelektryczne i antyferromagnetyczne. O właściwościach antyferromagnetycznych świadczą anomalie podatności magnetycznej $\chi^M(T)$ i $1/\chi^M(T)$ w otoczeniu temperatury Neela T_N (rys. 2).

W wyniku nieuporządkowanego rozkładu ferromagnetycznych (Fe^{3+}) i diamagnetycznych (W^{6+}) jonów w $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$, część kationów Fe^{3+} ma w swojej oktaedrycznej podsieci za sąsiadów tylko kationy diamagnetyczne (W^{6+}) i dlatego nie uczestniczą one w uporządkowaniu magnetycznym. Takie jony Fe^{3+} zachowują się jak paramagnetyczne i są odpowiedzialne za wzrost podatności magnetycznej (χ^M) w $T<T_N$.

Inna sytuacja ma miejsce w perowskicie $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$, w którym jony Co^{2+} i W^{6+} są uporządkowane i tworzą łańcuchy Co-O-W-O-Co. W związku z tym w T_{CE} = 305 K w procesie chłodzenia zachodzi przemiana fazowa PE → AFE. W $T \leq 170$ K może wystąpić indukowana polem elektrycznym (E) przemiana fazowa AFE → FE. W T_p = 68 K zachodzi spontaniczna przemiana fazowa AFE → FE. Oddziaływanie między jonami Co^{2+} w łańcuchach jest słabe i dlatego



Rys. 2. Temperaturowe zmiany parametrów dielektrycznych (ε, tgδ) i magnetycznych (χ,,χ^{-1}) dla magnetoelektryka (FE-AFM) o strukturze typu perowskitu [21]

dopiero w $T \leq T_{CM}$ = 9 K pojawia się słaby ferromagnetyzm (ang. *weak ferromagnetism*: W-FM). Tak, więc w T < 9 K $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ jest równocześnie ferroelektrykiem i ferromagnetykiem (rys.3).

S.A. Smoleński et.al. [19] otrzymali roztwory stałe typu:

$$(1\text{-}x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - (x)\ Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3, \quad (1)$$

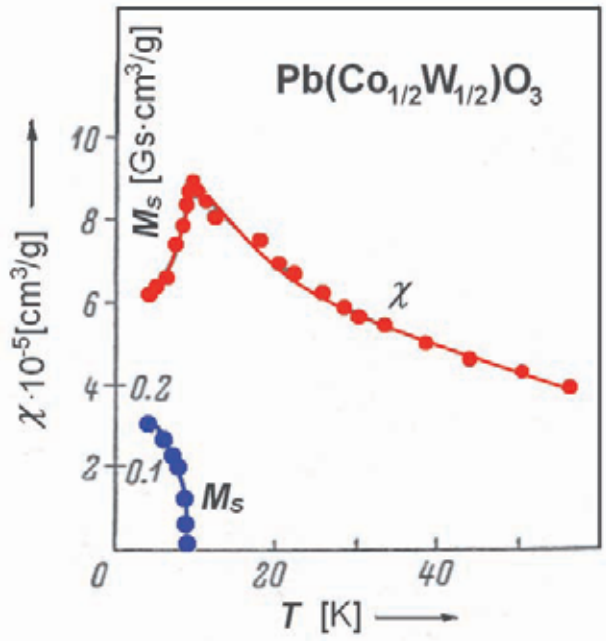
które dla określonych wartości x są równocześnie ferroelektrykami i ferrimagnetykami (czyli *nieskompensowanymi antyferromagnetykami*). Stan ferrimagnetyczny powstaje dlatego, że liczba jonów Fe^{3+} rozmieszczonych w podsieciach Mg^{2+} i W^{6+} nie jest jednakowa, a ich momenty magnetyczne są przeciwne, co opisuje równanie:

$$Pb(\overrightarrow{Fe}_{\frac{3}{6}(1-x)}Mg_{\frac{3}{6}x})(\overleftarrow{Fe}_{\frac{1}{6}(1-x)}W_{\frac{1}{6}(2-x)})O_3. \quad (2)$$

Roztwory stałe (1) z x < 0,88 są ferroelektrykami, a dla 0,2 < x < 0.4 również ferrimagnetykami (rys. 4).

Niezależnie od fizyków petersburskich pracujących pod kierunkiem A.G. Smoleńskiego, praktycznie w tym samym czasie (lata 60-te) fizycy moskiewscy (Yu.N. Venevcev et al [18]) odkryli inny perowskitowy magnetoelektryk a mianowicie $BiFeO_3$. Związek ten jest równocześnie ferroelektrykiem (T_{CE} = 1123 K) i antyferromagnetykiem (T_N = 643 K). Stan jego uporządkowania magnetycznego wykazały badania neutronograficzne, natomiast stan uporządkowania ferroelektrycznego badania dielektryczne i rentgenowskie, również w układzie (x) $BiFeO_3$ – (1-x)$PbTiO_3$ (rys. 5). W ostatnim dziesięcioleciu zainteresowanie $BiFeO_3$ znacznie wzrosło, gdyż stał się on wspólnie z $Bi_4Ti_3O_{12}$ związkiem bazowym dla wytwarzania ferroelektromagnetyków o perowskitopodobnej strukturze warstwowej i składzie $Bi_4Bi_{m-3}Ti_3Fe_{m-3}O_{3m+3}$ (m = 4, 5, 6, 8) [np. 25].

Pierwszy ferrelektryczny ferromagnetyk jodoboran niklu $Ni_3ByO_{13}J$ został odkryty nie w rodzinie powszechnie badanych perowskitów, lecz wśród struktur typu boracytu [19]. Wykazuje on równocześnie właściwości ferroelektryczne i tzw. słaby ferromagnetyzm (W-FM). Jest to zjawisko występujące w tzw. ukośnych antyferromagnetykach (rys. 6) mających



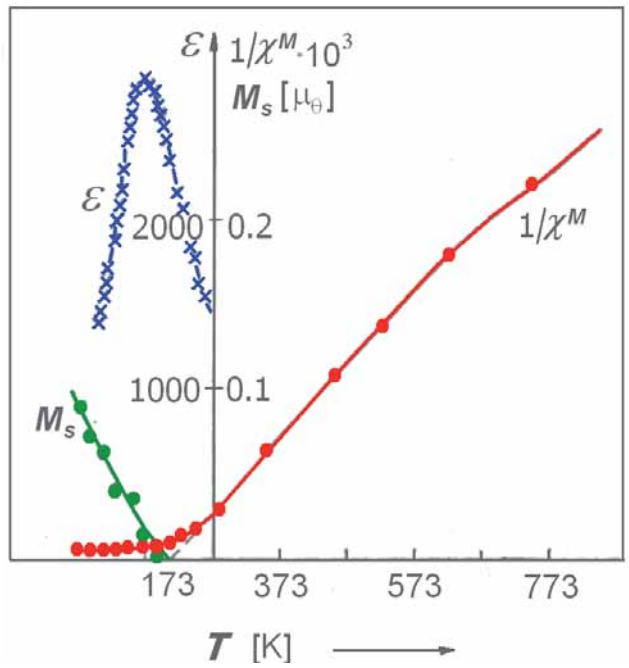
Rys. 3. Zależność podatności magnetycznej (χ^M) i spontanicznego namagnesowania (M_s) od temperatury (T) dla proszku otrzymanego z monokryształu $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ [22]

określoną symetrię magnetyczną. Badania mikroskopowe wskazują na dwie przyczyny występowania efektu W-FM:

- anizotropię tensora g, gdy osie główne ulęgają skręceniu względem siebie, w zależności od pozycji jonów magnetycznych (g – czynnik Lande'go);
- równoczesne wystąpienie oddziaływań wymiany i oddziaływań spinowo-orbitalnych.

Teoretyczne podstawy efektu ME

Termodynamiczny potencjał ϕ^{ME} magnetoelektryków jest funkcją polaryzacji P, namagnesowania M, natężenia pola elektrycznego E i natężenia pola magnetycznego H:



Rys. 4. Zależność ε(T), M_s(T) i 1/χ^M (T) dla 0,7 $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ – 0,3 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ [23] (uwaga: M_s mierzone jest w magnetonach Bohra na jeden jon Fe^{3+})

$$\phi = \phi_0 + \alpha P^2 + (\beta/2)P^4 - PE + \alpha' M^2 + (\beta/2)M^4 - MH + \gamma P^2 M^2. \quad (3)$$

Z równania (3) wynikają dwa równania opisujące zależność magnetycznej (*B*) i elektrycznej (*D*) indukcji od natężenia pola elektrycznego (*E*) i magnetycznego (*H*):

$$D = \varepsilon E + \alpha H, \quad (4)$$

$$B = \mu H + \alpha' E, \quad (5)$$

gdzie:
ε – przenikalność elektryczna;
μ – przenikalność magnetyczna;
α, α' – przenikalność magnetoelektryczna.

Konkretną postać tensorów (ε, μ, α, α'), opisujących efekt ME, przedstawiono między innymi w pracy [26].

Na bazie teorii termodynamicznej przeanalizowano przemianę II rodzaju z fazy FM(FE) do fazy (FM + FE) w temperaturze bliskiej temperaturze przemiany fazy PE (PM) w fazę FE (FM), czyli w $T_{CE} \approx T_{CM}$. W słabych polach w fazie (FM + FE) pojawia się *linowy efekt* ME, tzn. liniowe zależności elektrycznej polaryzacji (*P*) i magnetycznego namagnesowania (*M*) od *E* i *H*, co w oparciu o równania (4) i (5) przedstawić można następująco:

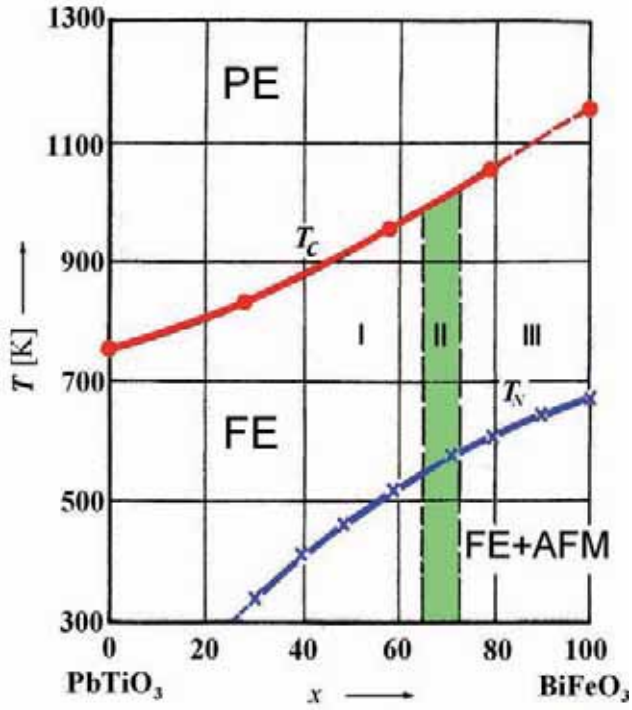
$$P = \chi^E E + \chi^{EM} H, \quad (6)$$

$$M = \chi^M H + \chi^{ME} E, \quad (7)$$

gdzie:
χ^E – tensor podatności elektrycznej;
χ^M – tensor podatności magnetycznej;
$\chi_{ij}^{EM} = \chi_{ji}^{ME}$ – tensor mieszanej podatności magnetoelektrycznej (ME):

$$\chi_{ij}^{EM} = \chi_{ji}^{ME} = \frac{-\partial^2 \phi}{\partial E_i \partial H_{ij}}. \quad (8)$$

W pobliżu $T_{C(ME)}$:



Rys. 5. Diagram fazowy układu (x) $BiFeO_3$ – (1-x)$PbTiO_3$ [24]: I – faza tetragonalna (T); II – obszar morfotropowy (T+Re); III – faza romboedryczna (Re); T_{CE} – ferroelektryczna temperatura Curie; T_N – antyferromagnetyczna temperatura Neela

$$\chi^{EM} = \frac{\partial P}{\partial H} = \chi^{ME} = \frac{-\partial M}{\partial E} \approx (T - T_c)^{-\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

co oznacza, że tak jak w ferromagnetykach i w ferroelektrykach również w ferroelektromagnetykach w otoczeniu punktu Curie wystąpi maksimum χ^{ME}(T); zmiana χ^{ME}(T) ma charakter skokowy ($\chi_{EM}^M > \chi_{FM}^M$ lub $\chi_{EM}^E > \chi_{FE}^E$).

Sprzężenie podukładów FE i FM jest wynikiem elektrostrykcji i magnetostrykcji:

- zmiana *P* deformuje kryształ, a w wyniku magnetostrykcji zmienia się namagnesowanie *M*;
- zmiana *H* deformuje kryształ, a w wyniku elektrostrykcji (efektu piezoelektrycznego) zmienia się polaryzacja *P*.

Do w/w wniosków dochodzi się rozpatrując potencjał termodynamiczny ferroelektromagnetyków ϕ_{ME} (3) jako sumę:

$$\phi_{ME} \approx \phi_{ES} + \phi_{MES} + \phi_{EES}, \quad (10)$$

gdzie:
ϕ_{ES} – energia sprężysta:

$$\phi_{ES} \approx c_{ijkl} u_{ij} u_{kl}; \quad (11)$$

ϕ_{MES} – energia magnetosprężysta:

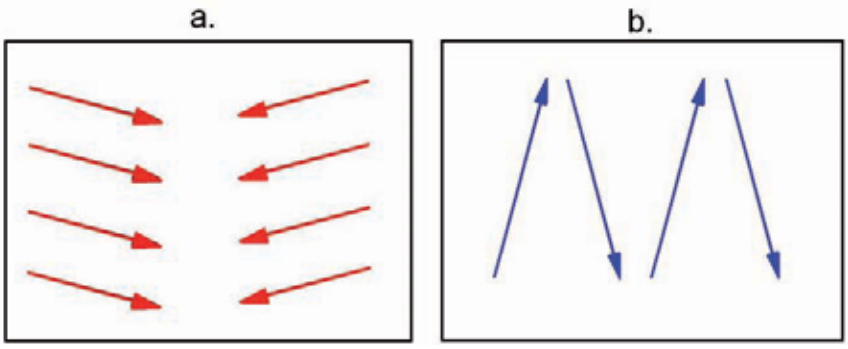
$$\phi_{MES} \sim A'_{ijkl} u_{ij} M_k M_l; \quad (12)$$

ϕ_{EES} – energia elektrosprężysta:

$$\phi_{EES} \sim A''_{ijkl} u_{ij} P_k P_l;$$

$$\phi_{EES} \sim A'_{ijkl} A''_{ijkl} u_{ij} P_k P_l. \quad (13)$$

Równowagowe wartości składowych tensora deformacji (u_{ij}) określa się z warunku minimum potencjału termodynamicznego względem zmiennych u_{ij}. Te równowagowe wartości u_{ij} mają składowe kwadratowe związane ze składowymi polaryzacji ($B'_{ijkl} P_k P_l$) i składowe kwadratowe związane ze składowymi namagnesowania ($B''_{ijkl} M_k M_l$). W wyniku podstawienia równowagowych wartości u_{ij} do wyrażenia na



Rys. 6. Przykłady uporządkowania dipoli magnetycznych w ukośnych antyferromagnetykach wykazujących słaby ferromagnetyzm (W-FM)

potencjał termodynamiczny pojawiają się w nim człony typu $M_iM_jP_kP_l$ świadczace o sprzężeniu podukładów elektrycznego i magnetycznego, co jest cechą magnetoelektryków.

Dalsze badania wykazały, że:

- jeśli $T_{CM} < T_{CE}$ to w zakresie $T_{CE} > T > T_{CM}$ w wyniku sprzężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego pojawia się słabe namagnesowanie (W-FM); jeśli $T_{CM} > T_{CE}$ to w zakresie $T_{CM} > T > T_{CE}$ pojawia się słabe spolaryzowanie (W-FE);
- w wyniku przejścia PM-AFM w centrosymetrycznym krysztale pojawić się może stan FE;
- jeśli w $T < T_{CE}$ na FE nałożyć odpowiednio silne pole $H > H_1$ to wystąpi przejście FE – PE.

Przegląd materiałów ferroelektromagnetycznych

Perowskity

Największą liczbę związków i roztworów stałych o właściwościach ferroelektro-magnetycznych odkryto w rodzinie struktur krystalicznych typu perowskitu ABO_3 (rys. 7). Najczęściej nowe ferroelektromagnetyki otrzymano w ten sposób, że do podsieci B perowskitu ABO_3 wprowadzano kationy ferromagnetyczne (Fe, Ni, Co, Gd, Dy, Er) lub kationy paramagnetyczne (np.: Mn, Yb, Cr itd) z niezapełnionymi wewnętrznymi powłokami elektronowymi (nie dotyczy powłok walencyjnych). Perowskitowe ferroelektromagnetyki podzielić można na proste perowskity typu ABO_3, podwójne perowskity $A_2(B'B'')O_6$ i perowskitowe roztwory stałe typu $A(B'_xB''_{1-x})O_3$ (tabela 1). Wykazują one najczęściej uporządkowanie ferroelektryczne (FE) / antyferroelektryczne (AFE) / lub ferrielektryczne (FIE) oraz równoczesne uporządkowanie magnetyczne (FM, AFM, FIM lub W-FM). Ferroelektromagnetyki tego typu są najczęściej ferroelektrykami natomiast bardzo rzadko ferromagnetykami lub słabymi ferromagnetykami (najczęściej są to FIM lub AFM).

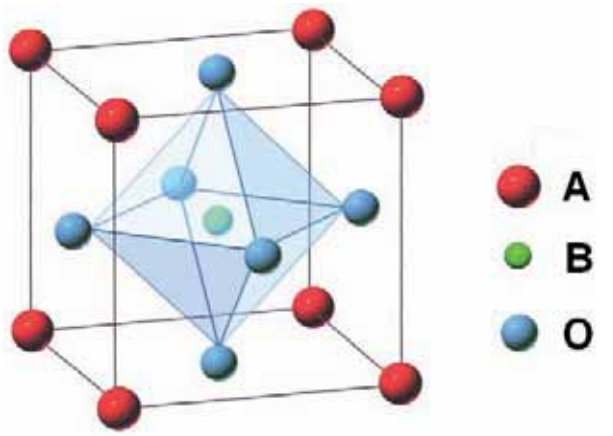
Ferroelektryczne (FE, AFE, FIE) punkty Curie perowskitowych ferroelektromagnetyków są położone najczęściej powyżej temperatury pokojowej ($T_{CE} > T_r$ = 293 K), natomiast ferromagnetyczne (FM, FIM, W-FM) punkty Curie (T_{CM}) i antyferromagnetyczne (AFM) temperatury Neela (T_N) najczęściej znajdują się w obszarze niskich temperatur ($T_{CM}/T_N < T_r$).

Ze względu na unikalne właściwości relaksorowe, pozystorowe, rozmycie ferrelektrycznej przemiany fazowej, bardzo dobre właściwości piezoelektryczne, wysokie wartości przenikalności elektrycznej oraz antyferromagnetyzm, największym i stałym zainteresowaniem wśród perowskitowych ferroelektryków cieszy się $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, czyli PFN [np. 27], odkryty już w 1958 roku przez A.G. Smoleńskiego et al. [17]. Ze względu na potrzeby aplikacyjne, dużo uwagi poświęca się również obecnie perowskitowym złożonym roztworom

Materiał	Struktura	T_{CE} [K]	T_{CM} [K]	Stan w $T < T_{CE}$ (T_{CM})
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	C	178	363	FE-AFM
$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	Re	385	143	FE-AFM
$BiFeO_3$	Re	1123	653 643	FE-W-FM FE-AFM
$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	C	233	133	FE-FIM
$Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$		415	11	AFE-AFM
$Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$		423	100	AFE-AFM
$Pb(Fe_{1/2}Mn_{1/4}W_{1/4})O_3$	C	265	143	FE-FIM
$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$		305	9	AFE-SFM
$Cd(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$		753	48	AFE-AFM
Pb_2MnReO_6		393	103	AFE-FIM
Pb_2FeReO_6	C	433	>293	AFE-FIM
Pb_2CoReO_6	C	403	<77	AFE-AFM
Pb_2NiReO_6	C	343	<77	AFE-FIM
Ba_2MnReO_6	C	373	105	AFE-FIM
Ba_2CoReO_6	C	253	40	AFE-AFM
Ba_2FeReO_6	C	343	300	FIE-FIM
Sr_2MnReO_6	C	473	115	AFE-FIM
Sr_2CoReO_6	T	623	60	FE-AFM
Sr_2NiReO_6	T	573	17	FE-FIM
Sr_2CuWO_6	T	1193	43	FE-AFM
$BiMnO_3$		773	110	AFE-FM
$(Bi_{0,9}Nd_{0,1})FeO_3$				FE - FIM
$Bi_2(FeCr)O_6$				FE-FM

Oznaczenia:
C – struktura regularna;
Re – struktura romboedryczna;
T – struktura tetragonalna'
T_{CE} – temperatura Curie dla ferroelektryków (antyferroelektryków, ferrielektryków);
T_{CM} - temperatura Curie dla ferromagnetyków i ferrimagnetyków oraz temperatura Neele'a dla antyferromagnetyków;
FE – stan ferroelektryczny;
AFE – stan antyferroelektryczny;
FM – stan ferromagnetyczny;
AFM – stan antyferromagnetyczny;
FIM – stan ferrimagnetyczny;
W-FM – stan słabego ferromagnetyzmu.

Tab. 1. Ferroelektromagnetyczne związki i roztwory stałe o strukturze typu perowskitu



Rys. 7. Komórka elementarna perowskitu ABO_3

stałym o właściwościach ferroelektromagnetycznych (tabela 2), w tym roztworom stałym dwu ferroelektromagnetyków (np. $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 + Pb_2(CoW)O_6$) oraz roztworom stałym ferroelektryka i ferroelektromagnetyka (np.: $BaTiO_3 + BiFeO_3$) [np. 14].

Materiał	Stan
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ +$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ +$Pb_2(YbNb)O_6$	FE - FIM
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ +$Pb_2(CoW)O_6$	FE - FIM
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ +$Pb_2(MnW)O_6$	FE - FIM
$BiFeO_3$ + $BaTiO_3$	FE - FIM
$BiFeO_3$ + $LaCrO_3$	FE - FIM
$BiFeO_3$ + $PbTiO_3$	FE - FIM
$BiFeO_3$ + $LaFeO_3$	FE - FIM
$BiFeO_3$ + $ReFeO_3$ (Re = Pr,Nd) +$ATiO_3$ (A = Ba,Pb)	FE - FIM
$BiFeO_3$ + $Pb(Fe_{1/2}W_{1/2})O_3$	FE - FIM

Tab. 2. Ferroelektromagnetyczne roztwory stałe o strukturze typu perowskitu

Bizmutowe perowskitopodobne struktury warstwowe

W przypadku dużego deficytu tlenu w związkach typu perowskitu ABO_3 zawierających bizmut następuje deformacja struktury krystalicznej, polegająca na tworzeniu się tzw. *struktur warstwowych*. Model takich struktur pierwszy opracował B.Aurivillius już w roku 1949 [28] i stąd noszą one nazwę faz Aurivilliusa. Bizmutowe tlenki o warstwowej strukturze perowskitopodobnej (ang. *bismuth layer structured oxides* – BLSO, lub *bismuth layered perovskite oxides* – BLPO), zbudowane są z regularnie ułożonych bizmutowych warstw $(Bi_2O_2)^{2+}$ przeplatających się z perowskitowymi pakietami $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. Ogólny wzór chemiczny takich związków to:

$$A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}, \qquad (14)$$

gdzie:
A = Ba, Sr, Ca, Bi, Pb – duże kationy;
B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Mn (metale przejściowe) – małe kationy;
m – liczba oktaedrów tlenowych ułożonych warstwa po warstwie wzdłuż osi *z* pakietu perowskitowego (m = 1, 2, 3, 5, 8).

Właściwości ferroelektryczne BLPO odkryli na przykładzie $PbBi_2Nb_2O_9$ (m = 2) G.A. Smoleński et al. w 1959 roku [29].

Wszechstronnie zbadanym, najbardziej znanym i znajdującym szerokie zastosowania praktyczne oraz głównym reprezentantem ferroelektrycznych BLPO jest $Bi_4Ti_3O_{12}$ (m = 3), odkryty w 1961 roku przez E.C.Subbarao [30]. Temperatura Curie tego ferroelektryka wynosi T_{CE} = 948 K, a więc jest znacznie wyższa od T_{CE} znanych ferroelektryków perowskitowych w tym PZT. Z tego to względu $Bi_4Ti_3O_{12}$ znalazł zastosowanie jako materiał do budowy wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych ($d_{33} = 20 \cdot 10^{-12}$ C/N; $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$ = 100). Wysokie wartości przełączanej (rewersyjnej, odwracalnej) polaryzacji wzdłuż osi a (P_r = 50 μC/cm^2) i niskie wzdłuż osi c (P_r = 4 μC/cm^2) zadecydowały o szerokim zastosowaniu $Bi_4Ti_3O_{12}$ w optoelektronice (zawory świetlne, wyświetlacze, ferroelektryczne pamięci optyczne itd.). Obszerniejsze informację na temat właściwości fizycznych i możliwości praktycznych zastosowań tego ferroelektryka zawarte są w licznych artykułach i monografiach [np. 31].

W fazie paraelektrycznej ($T > T_{CE}$) $Bi_4Ti_3O_{12}$ ma strukturę tetragonalną (4/mmm), natomiast w $T < T_{CE}$ jest ferroelektrykiem o strukturze jednoskośnej (m) – rys. 8.

Tytanian bizmutu jest bazowym materiałem w metodzie wytwarzania ferroelektromagnetyków o perowskitopodobnej strukturze warstwowej. Badania w tym zakresie rozpoczęli już w 1967 roku I.G. Ismailzade et.al. [32], syntetyzując grupę ferroelektromagnetyków typu BLPO o ogólnym wzorze $Bi_4Bi_{m-3}Ti_3Fe_{m-3}O_{3m+3}$ (m = 4, 5, 6, 8) w wyniku reakcji 1 mola $Bi_4Ti_3O_{12}$ z n molami $BiFeO_3$ (n =1, 2, 3, 5). Synteza ferroelektrycznego BLPO z m = 3 ($Bi_4Ti_3O_{12}$) i perowskitowego ferroelektryka – antyferromagnetyka $BiFeO_3$ pozwoliła otrzymać I rodzinę warstwowych ferroelektromagnetyków o składach: $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ (m = 4), $Bi_6Ti_3Fe_2O_{18}$ (m = 5), $Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$ (m = 6) i $Bi_9Ti_3Fe_5O_{27}$ (m = 8).

Drugą przełomową w badaniach warstwowych ferroelektromagnetyków na bazie $Bi_4Ti_3O_{12}$ była praca K.A.Yee et al. z 1989 roku [33], w której podano między innymi warunek pojawiania się właściwości magnetycznych w bazowym ferroelektryku: „do perowskitowych bloków $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$ wprowadzić należy atomy metali przejściowych z częściowo nie zapełnionymi d – elektronowymi podpowłokami".

Kierując się tym kryterium w 1997 roku M.M.Kumar et al. [34] zsyntetyzowali na bazie $Bi_4Ti_3O_{12}$ i $BiMnO_3$ II rodzinę warstwowych ferroelektromagnetyków o ogólnym wzorze $Bi_4Bi_{m-3}Ti_3Mn_{m-3}O_{3m+3}$ (m = 4, 5, 6, 8). Związek $BiMnO_3$ jest perowskitowym ferroelektromagnetykiem o ferroelektrycznym punkcie Curie T_{CE} = 450 K, antyferroelektrycznym T_{CE} = 773K i ferromagnetycznym T_{CM} = 108 K. W T < 108 K $BiMnO_3$ jest zarówno związkiem ferroelektrycznym jak i ferromagnetycznym, co oznacza, że zaliczyć go należy do ferroelektromagnetycznych biferroików. Synteza 1 mola $Bi_4Ti_3O_{12}$ i n moli $BiMnO_3$ (n = 1, 2, 3, 5) pozwala otrzymać nowe warstwowe ferroelektromagnetyczne biferroiki o składach: $Bi_5Ti_3MnO_{15}$ (m = 4), $Bi_6Ti_3Mn_2O_{18}$ (m = 5), $Bi_7Ti_3Mn_3O_{21}$ (m = 6) i $Bi_9Ti_3Mn_5O_{27}$ (m = 8).

Badania struktur warstwowych zarówno w układzie $Bi_4Ti_3O_{12}$–$BiFeO_3$ jak i w układzie $Bi_4Ti_3O_{12}$–$BiMnO_3$ są słabo zaawansowane. Nadal brak jest pełnych i jednoznacznych informacji np. na temat wartości T_{CE} i T_{CM}/T_N, oraz

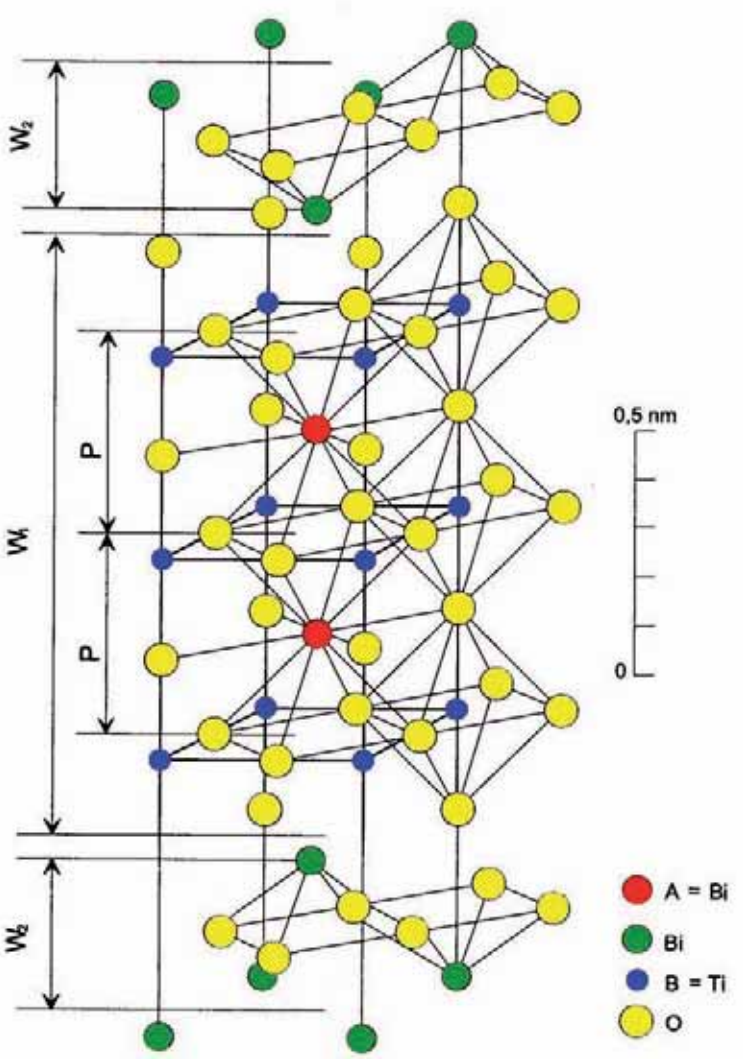
strukturalnych przemian fazowych i sprzężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego. Podstawowe dane dotyczące warstwowych ferroelektromagnetykow na bazie $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $BiFeO_3$ / $BiMnO_3$ przedstawiono w tabeli 3. Feroelektryczne temperatury Curie (T_{CE}) były wyznaczane w oparciu o maksima funkcji $\varepsilon(T)$. W przypadku BLPO z parzystym m (2, 4, 6, 8) na krzywych obserwowano zawsze dwa maksima co znalazło swoje odbicie w podwójnych wartościach T_{CE} (tabela 3). Zarówno składy z Fe jak i z Mn były modyfikowane różnorodnymi częściowymi podstawieniami, co pozwoliło otrzymać nowe ferroelektromagnetyki, w tym: $LaBi_4Ti_3FeO_{15}$, $SrBi_4Ti_3FeO_{15}$, $PrBi_4Ti_3FeO_{15}$, $CaBi_5Ti_4FeO_{18}$ (T_{CE} = 1043 K), $SrBi_5Ti_4FeO_{18}$ (T_{CE} = 853 K), $PbBi_5Ti_4FeO_{18}$ (T_{CE} = 823 K), $BaBi_5Ti_4FeO_{18}$ (T_{CE} = 843 K), $Bi_7Ti_{2,5}Sn_{2,5}Fe_3O_{21}$ i $Sr_2Bi_2Nb_2MnO_{12-\delta}$.

Boracyty

Pierwowzorem tego typu związków i struktury krystalicznej jest minerał o nazwie boracyt i składzie $Mg_3B_7O_{13}Cl$ (chloroboran magnezu). W temperaturze T < 538 K krystalizuje on w układzie rombowym, a w T > 538 K – w układzie regularnym. Jego właściwości ferroelektryczne odkrył w 1957 roku Y. Le Corre [35], a właściwości antyferromagnetyczne w 1966 roku E. Ascher et al. [19].

Związki typu boracytu opisuje ogólny wzór $Me_3B_7O_{13}X$, w którym: Me = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; X = Cl, Br, J. Rozkład atomów w 1/8 regularnej komórki elementarnej przedstawia rys. 9.

W komórce elementarnej boracytu naroża sześcianu obsadzone są przez jony Cl^-, które w sposób oktaedryczny otoczone są jonami Mg^{2+}. Jony Mg^{2+} zajmują środki krawędzi sześcianu tworząc kubooktaedr. Jony boru B^{3+} znajdują się w centrum ścian sześcianu i tworzą oktaedr, na krawędziach którego rozmieszczone są jony O^{2-}. Dzielą one odległości od jednego wierzchołka oktaedru do drugiego w stosunku 1/3:2/3 tworząc 8 tlenowych trójkątów. Cztery takie trójkąty są centrowane jonami B^{3+}(lewa przednia i prawa tylna górne ściany oktaedru). Cztery jony B^{3+} wchodzące w te trójkąty tworzą tetraedr wokół jonu O^{2-}, znajdującego się w centrum sześcianu. Jony B^{3+} są nieco przesunięte od płaszczyzny trójkątów tlenowych w kierunku centralnego jonu O^{2-}. Dlatego też można w strukturze boracytów wyróżniać trygonalne piramidy BO_3O i w oparciu o nie opisywać budowę komórki elementarnej. Jednak najczęściej opisuje się strukturę typu boracytu z uwzględnieniem trójkątów BO_3, nie zapominając o przesunięciu jonu B^{3+}. Elementarna komórka boracytowa powstaje z 8 sześcianów (przedstawionych na rys. 9) w wyniku translacji o *a*/2 w kierunku [100], [010] i [001] i równoczesnego obrotu wokół tych kierunków o $\pi/2$. Jony Mg^{2+} i znajdują się w wydłużonych oktaedrach ClO_4Cl, w których jony O^{2-} tworzą zbliżony do kwadratu czworokąt z płaszczyzną prostopadłą do kierunku Cl-Cl. Cztery jony B^{3+} znajdują się w tlenowych trójkątach, a trzy w tlenowych oktaedrach.

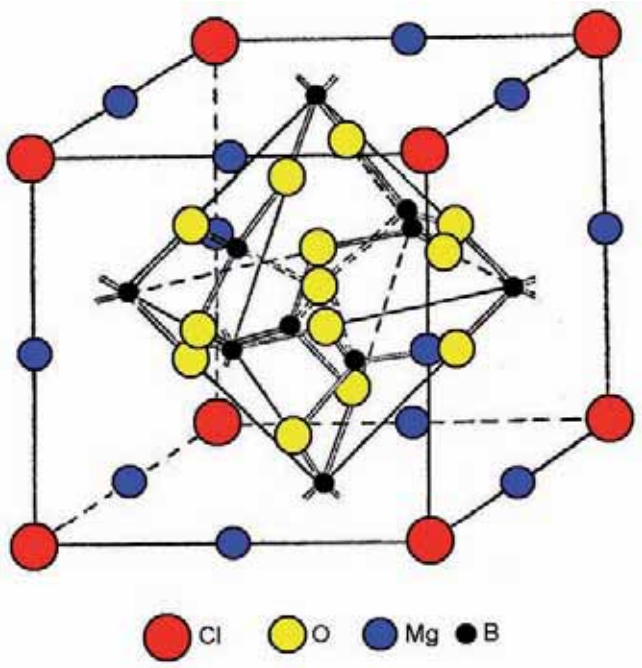


Rys. 8. Schemat struktury krystalicznej $Bi_4Ti_3O_{12}$ [30]: przedstawiono połowę pseudotetragonalnej komórki elementarnej od z = 0,25 do z = 0,75; W_1 – warstwa perowskitowa $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$; P – hipotetyczna komórka $BiTiO_3$ o strukturze typu perowskitu; W_2 – hipotetyczna struktura warstw $(Bi_2O_2)^{2-}$

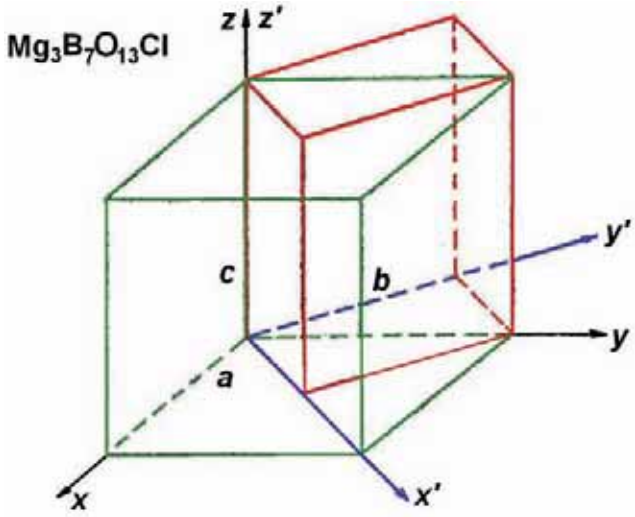
Materiał	Właściwości		
	T_{CE} [K]	T_{CM}/T_N [K]	Faza
$Bi_4Ti_3O_{12}$	943	-	FE
$BiFeO_3$	1103	670	FE – AFM FE – SFM
$Bi_5Ti_3FeO_{15}$	1023/853	?	FE – AFM
$Bi_6Ti_3Fe_2O_{18}$	1171	723	FE – AFM
$Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$	1093 / 918	300	FE – AFM
$Bi_9Ti_3Fe_5O_{27}$	1113 / 823	336	FE – AFM
$BiMnO_3$	< 773 (AFE) <450 (FE)	105 ÷ 110	AFE/FE – FM
$Bi_5Ti_3Mn_2O_{15}$	589 / 556	?	FE – FM

Tab. 3. Stan uporządkowania elektrycznego i magnetycznego oraz wartości T_{CE} i T_{CM}/T_N warstwowych ferroelektromagnetyków na bazie $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $BiFeO_3$ / $BiMnO_3$

Większość boracytów to ferroelektryki o strukturze rombowej (Pca), która powstaje w wyniku słabego zniekształcenia regularnej komórki elementarnej ($F\bar{4}3c$). W fazie ferroelektrycznej ($T < T_{CE}$) rombowa komórka elementarna



Rys. 9. Rozmieszczenie poszczególnych jonów w 1/8 komórki elementarnej regularnej struktury typu boracytu $Mg_3B_7O_{13}Cl$ [36]



Rys. 10. Wzajemne relacje między komórkami elementarnymi regularnej i rombowej modyfikacji boracytu $Mg_3B_7O_{13}Cl$ [37]

zawiera 4 x ($Me_3^{2+}B_7^{3+}O_{13}^{2-}X^-$), natomiast w paraelektrycznej ($T > T_{CE}$) – 8 x ($Me_3^{2+}B_7^{3+}O_{13}^{2-}X^-$).

Polaryzacja spontaniczna (P_s) ma kierunek zgodny z kierunkiem jednej z krawędzi regularnej komórki elementarnej, tj. z kierunkiem typu {100}. Pojawiającą się łącznie z P_s deformację spontaniczną można rozpatrywać jako rezultat efektu piezoelektrycznego. Deformacja ta polega na ścinaniu w płaszczyźnie prostopadłej do osi polarnej. Elementarną komórkę rombową charakteryzuje oś polarna z' zgodna z pseudoregularnym kierunkiem [001] oraz osie x' i y' zgodne z pseudoregularnymi kierunkami [100] i [$\bar{1}$10] (rys. 10).

W stosunku do boracytu typu MeCl w boracytach MeBr i MeJ zmniejsza się polaryzowalność jonowa (α_j) uwarunkowana sumą promieni jonowych Me + X. Prowadzi to do obniżenia temperatury Curie (tabela 4). Wyjątek stanowi $Zn_3B_7O_{13}J$ (czyli boracyt ZnJ). Maksymalne wartości T_{CE} wykazują boracyty z Me = Cd, Zn i Mn^{2+}, o wysokiej polaryzowalności elektronowej. Przenikalność elektryczna boracytów jest niska ($\varepsilon_m \approx 10$) lecz w T_{CE} obserwowany jest pik $\varepsilon(T)$.

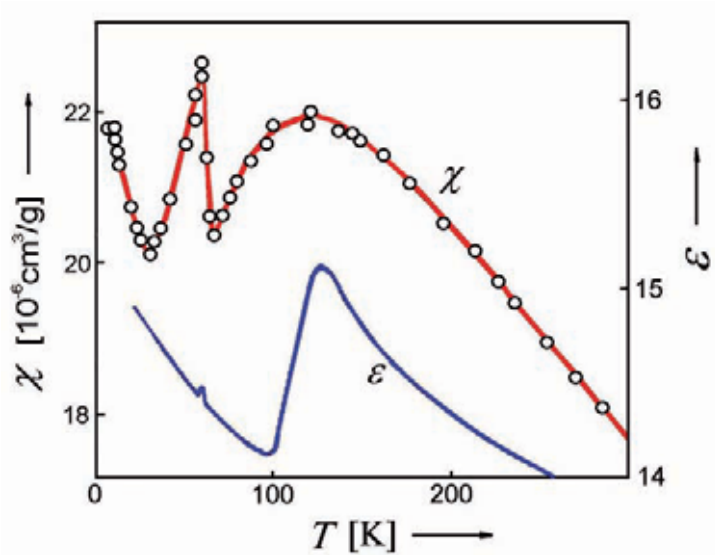
Magnetyczne właściwości w boracytach z jonami paramagnetycznymi odkryli i pierwsi zbadali E. Ascher et al.[19,4]. Wszystkie te związki są antyferromagnetykami (AFM) z niskimi punktami Neela. Przedstawicielem ferroelektromagnetycznych boracytów jest $Ni_3B_7O_{13}J$, z T_N = 120 K, T_{CE} = 64 K i P_s = 0,08 C/cm^2 w T = 4 K (rys. 11).

Obniżenie krystalicznej symetrii w ferroelektrycznym punkcie Curie (T_{CE}) prowadzi do pojawienia się w $Ni_3B_7O_{13}J$ słabego ferromagnetyzmu (W-FM). Wektor spontanicznego namagnesowania M_s jest prostopadły do wektora spontanicznej polaryzacji (P_s), co odpowiada magnetycznej grupie punktowej m'm2'. Jeśli spontaniczna polaryzacja P_s w fazie rombowej jest skierowana zgodnie z kierunkiem [001] fazy regularnej to wektor namagnesowania M_s może być skierowany albo zgodnie z [110], albo zgodnie z [$\bar{1}\bar{1}$0]. W ferroelektrycznej domenie mogą istnieć antyrównoległe domeny ferromagnetyczne, natomiast w ferromagnetycznej domenie P_s może mieć tylko jeden kierunek [19]. Zmieniając polem elektrycznym (E) kierunek P_s, można równocześnie zmieniać kierunek M_s i odwrotnie. Jeżeli zmienić kierunek P_s od [001] do [00$\bar{1}$], M_s odwraca się o 90° od [110] lub od [$\bar{1}\bar{1}$0] do [1$\bar{1}$0] lub do [$\bar{1}$10]. Istnieje również odwrotny efekt: jeżeli M_s była początkowo skierowana np. zgodnie z [110] i kryształ przemagnesować w polu magnetycznym (H) o kierunku zgodnym z [1$\bar{1}$0], to kierunek P_s zmieni się od [001] do [00$\bar{1}$].

Ferroelektromagnetyczny boracyt $Ni_3B_7O_{13}J$ w $T < 64$ K wykazuje więc efekt magnetoelektryczny. Przyjmując kierunek $\boldsymbol{P_s}$ za zgodny z osią ***z*** a kierunek $\boldsymbol{M_s}$ za zgodny z osią ***y*** otrzymuje się dla rombowej symetrii kryształu następujące równania dla liniowych efektów magnetoelektrycznych [19]:

Jony Me^{2+}	Jony X^-					
	Cl		Br		J	
	a [nm]	T_c [K]	a [nm]	T_c [K]	a [nm]	T_c [K]
Mg	1,2070	538	1,2079	292	-	-
Cr	1,2121	254	1,2153	<10	1,2171	<10
Mn	1,2248	680	1,2301	566	1,2320	412
Fe	1,2177	605	1,2190	499	1,2225	345
Co	1,2123	623	1,2108	458	1,2119	197
Ni	1,2019	610	1,2035	398	1,2046	64
Cu	1,1935	365	1,1955	224	-	-
Zn	1,2100	723	1,2104	558	1,2091	687
Cd	1,2490	798	1,2501	735	1,2560	617

Tab. 4. Parametry pseudoregularnej komórki elementarnej a i temperatury ferroelektrycznych przemian fazowych T_{CE} dla związków o strukturze typu boracytu $Me_3^{2+}B_7O_{13}X^-$



Rys. 11. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej (ε) i podatności magnetycznej (χ_m) w $Ni_3B_7O_{13}J$ [19]

$$P_3 = \chi_{32}^{ME} H_2, \quad (15)$$

$$M_3 = \chi_{23}^{ME} E_2, \quad (16)$$

$$M_2 = \chi_{32}^{ME} E_3, \quad (17)$$

$$P_2 = \chi_{23}^{ME} H_3, \quad (18)$$

gdzie: χ_{ij}^{EM} – podatność magnetoelektryczna.

E. Ascher et al. [24] badali efekt magnetoelektryczny opisany równaniem (15), czyli zależność zmian polaryzacji P od natężenia pola magnetycznego H (rys. 12). Zależność $P_s(H)$ ma kształt pętli motylkowej, gdyż przy odpowiednio wysokiej wartości H (6kOe) zachodzi przemagnesowanie. Na rys.12 przejście 3→4 związane jest ze zmianą kierunku M_s od M_s // $[\bar{1}\bar{1}0]$ do M_s // [110], a przełączenie P od 6→7 z powrotem M_s od M_s // [110] do M_s $[\bar{1}\bar{1}0]$.

W temperaturze 15 K bezwzględna wartość podatności magnetoelektrycznej wynosiła $\chi^{ME} \approx 3{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Heksagonalne manganity typu $RMnO_3$

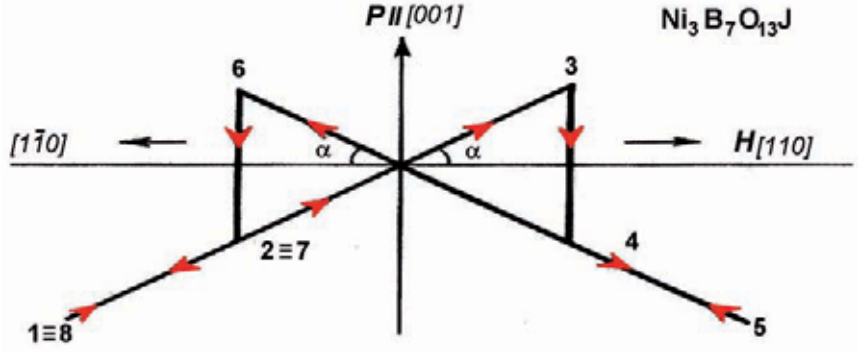
Heksagonalne manganity po raz pierwszy zostały zsyntetyzowane przez E.F. Bertaut et al. [38]. Ogólny wzór tych związków to $RMnO_3$, gdzie R = Y, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Sc, Gd, In, Tm (tabela 5).

W manganitach typu $RMnO_3$ jony O^{2-} tworzą trójkątne bipiramidy, (MnO_5), które łącząc się wierzchołkami formują warstwy prostopadłe do osi 6 – krotnej. Jony Mn^{3+} znajdują się wewnątrz bipiramid, a jony R rozmieszczone są między warstwami bipiramid (rys. 13). Jony R^{3+} (np. Y^{3+}) otoczone są 8 jonami O^{2-}. To otoczenie można sobie wyobrazić jako oktaedr, w którym nad górną i dolną ścianą znajduje się po jednym atomie tlenu. W odróżnieniu od struktury typu perowskitu w komórce elementarnej $RMnO_3$ (ABO_3) wzdłuż osi *c* brak jest łańcuchów – O – B – O – B – O (czyli – O – Mn – O – Mn – O), natomiast istnieją łańcuchy – O – A – O – A – O (czyli – O – R – O – R – O).Parametry heksagonalnej komórki elementarnej wynoszą *a* = 0,37 nm i *c* = 1,05 nm [3, 7].

Heksagonalne manganity są jednoosiowymi ferroelektrykami z 6 – krotną osią polarną ($P_s \approx 5$ μC/cm²). Temperatura Curie (T_{CE}) tych ferroelektryków jest najczęściej bardzo wysoka i dlatego ze względu na duże przewodnictwo elektryczne nie udało sie jej wyznaczyć na podstawie zaniku pętli histerezy dielektrycznej w procesie podgrzewania. T_{CE} określono natomiast dość dokładnie na podstawie temperaturowych badań rentgenowskich, badań zmian $\varepsilon(T)$ i $\gamma_p(T)$. Specyfiką heksagonalnych manganitów są niskie wartości przenikalności elektrycznej ($\varepsilon(293\ K) \approx 23 – 25$, wzdłuż osi polarnej; $\varepsilon_m(T_m) \approx 60$) oraz niespełnienie się w ich przypadku prawa Curie – Weissa w $T > T_{CE}$. Domeny ferroelektryczne nie są rozróżnialne w świetle spolaryzowanym, lecz można je ujawnić metodą trawienia.

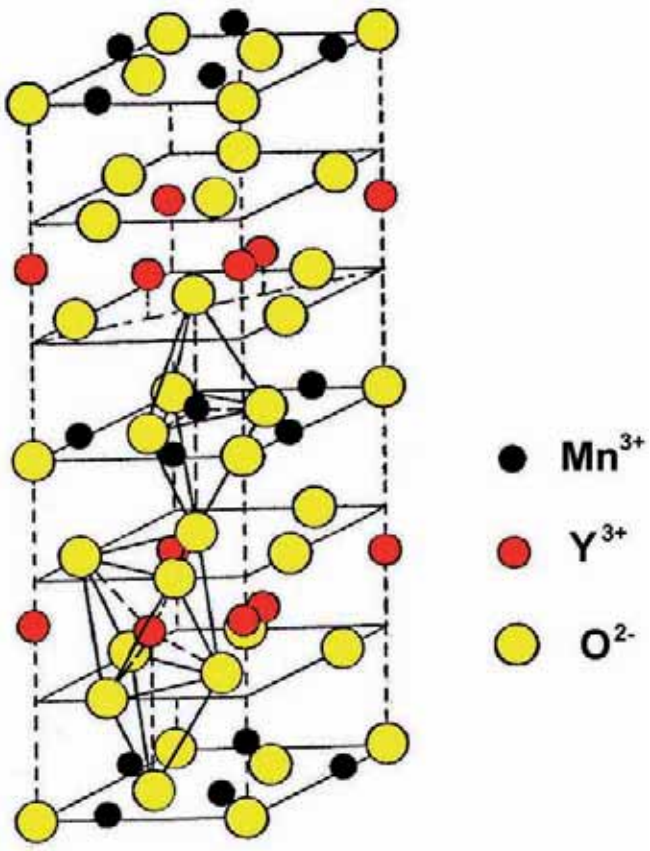
Materiał	T_{CE} [K]	T_{CM} [K]	Stan
$YMnO_3$	913 – 933	77	FE - AFM
$HoMnO_3$	873	76	„-„
$ErMnO_3$	873	79	„-„
$TmMnO_3$	600	70	„-„
$YbMnO_3$	983 – 993	-	„-„
$LuMnO_3$	-	91	„-„
$ScMnO_3$	-	120	„-„
$GdMnO_3$	13	-	„-„
$TuMnO_3$	-	86	„-„
$InMnO_3$	570	70	„-„

Tab. 5. Ferroelektromagnetyki o strukturze heksagonalnego manganitu typu $RMnO_3$

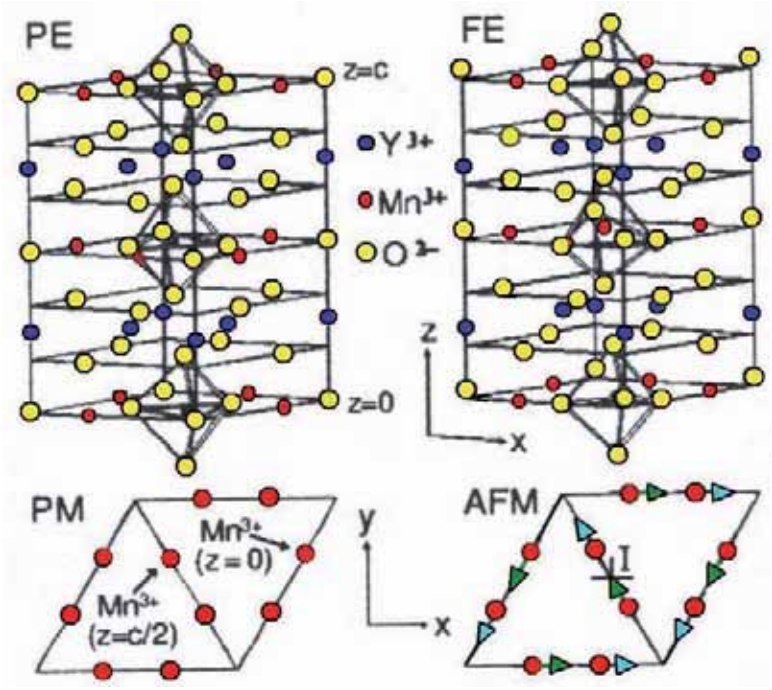


*Rys. 12. Kwadratowa magnetoelektryczna pętla histerezy w T = 46 K dla $Ni_3B_7O_{13}J$ o strukturze typu boracytu: **H** // [110]; **P_s** // [001] [19]*

Heksagonalne manganity są antyferromagnetykami, charakteryzującymi się brakiem anomalii przenikalności magnetycznej w temperaturze Neela (T_N). Temperaturę T_N wyznaczono metodami neutronograficznymi i na podstawie badań efektu Mössbauera (jony Mn^{3+} zastąpiono częściowo jonami Fe^{3+}). Na podstawie tych badań otrzymano informacje o uporządkowaniu momentów magnetycznych jonów Mn^{3+}, natomiast nadal brak jest danych o magnetycznym uporządkowaniu w podsieci jonów R. Głównym materiałem badań magnetycz-



Rys. 13. Struktura heksagonalnych manganitów $RMnO_3$ (R=Y) [39]



Rys. 14. Ferroelektryczna (PE → FE) i antyferromagnetyczna (PM → AFM) przemiany fazowe w ferroelektromagnetyku o strukturze heksagonalnego manganitu $YMnO_3$ [40]

nych był $YMnO_3$ [40]. Magnetyczne momenty jonów Mn^{3+} leżą w płaszczyznach prostopadłych do osi 6 – krotnych i tworzą 6 podsieci magnetycznych (rys. 14).

Stany uporządkowania elektrycznego i magnetycznego w ferroelektromagnetykach typu $RMnO_3$ są ściśle związane z ich strukturą krystaliczną, która zmienia się w funkcji temperatury:

- w T > (600-1000) K - faza (PE + PM), z grupą przestrzenną $P6_3/mmc$;
- w $T<T_{CE}$ = (600 – 1000) K - faza (FE + PM), z grupą przestrzenną $P6_3cm$;
- w $T<T_N$ = (70 – 130) K - faza (FE + AFM), z grupą przestrzenną $P6_3cm$;
- w $T<T_{RE}$ = 5 K - faza (FE + FM lub AFM uporządkowanie spinów R^{3+}), z grupą przestrzenną $P6_3cm$.

Przemiana fazowa PE → FE ($P6_3/mmc \rightarrow P6_3cm$) w $YMnO_3$ polega na złamaniu inwersji symetrii Y^{3+} (parametrem uporządkowania jest polaryzacja spontaniczna P_s), natomiast przemiana PM → AFM zachodzi w podsieci Mn^{3+} [4, 20].

Heksagonalne fluoryty typu $BaMeF_4$

Kolejną rodzinę związków ferroelektromagnetycznych stanowią fluoryty o składzie $BaMeF_4$, gdzie Me = Mn, Fe, Co,Ni, w tym [41]: $BaNiF_4$ (P_s= 6,7 μC/cm²), $BaCoF_4$ (P_s= 8 μC/cm²), $BaFeF_4$, $BaMnF_4$. Związki te wykazują ferroelektryczne uporządkowanie podukładu elektrycznego (FE) i antyferromagnetyczne uporządkowanie podukładu magnetycznego (AFM). Oznacza to, że są ferroelektromagnetykami (FE – AFM) i należą do grupy multiferroików. Temperaturę Curie (T_{CE}) tych ferroelektromagnetyków można wyznaczyć tylko metodą ekstrapolacji, gdyż $T_{CE} > T_{mel}$ (temperatura topnienia). Główny wkład w spontaniczną polaryzację (P_s) wnoszą przemieszczenia jonów Ba^{2+} wzdłuż osi polarnej. W przypadku $BaMnF_4$ i $BaNiF_4$ nie otrzymano pętli histerezy ferroelektrycznej nawet w polach E = 20 kV/cm, a wartości polaryzacji spontanicznej obliczono na podstawie badań piro- i piezoeelektrycznych. Interesujący przykład dwuwymiarowego uporządkowania magnetycznego (AFM) stanowi $BaMnF_4$.

Związki o strukturze typu heksagonalnego $BaTiO_3$

Do ferroelektromagnetyków należą również niektóre związki o strukturze heksagonalnego $BaTiO_3$ (rys.15):

- Ba_2FeSbO_6 ($BaFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$);
- $Ba_3Fe_2BO_9$ ($BaFe_{2/3}B_{1/3}O_3$), gdzie B = Re, Te, W, Mo.

Heksagonalna komórka elementarna tytanianu baru o parametrach a = 0,5735 nm i c = 1,405 nm zawiera 6 jednostek opisanych formułą $BaTiO_3$ i charakteryzuje się grupą przestrzenną C6/mmc. Wszystkie atomy zajmują ściśle określone położenia:

2 Ba_I : 0 0 1/4 ;
4 Ba_{II} : 1/3 2/3 z (z = 0,097);
2 Ti_I : 0 0 0;
4 Ti_{II} : 1/3 2/3 z (z = 0,845);
6 O_I : x 2x 1/4 (x = 0,522);
12 O_{II} : x 2x z (x = 0,836; z = 0,076).

Wartości parametrów x i z podane zostały w jednostkach względnych.

Strukturę heksagonalnego $BaTiO_3$ można przedstawić w formie 6 pakietów gęsto upakowanych warstw (BaO_3) przeplatających się zgodnie z prawidłowością ...ABCACB... z jonami Ti w lukach oktaedrycznych. Chociaż zgodnie z regułami Paulinga zmniejsza to stabilność struktury, 2/3 oktaedrów TiO_6 posiada wspólną ścianę i tworzy grupy TiO_9. Są one związane z oktaedrami TiO_6 wspólnymi wierzchołkami.

Grupę TiO_9 tworzą 2 atomy Ti_{II}, 3 atomy O_I i 6 atomów O_{II}. Odległości międzyatomowe w tej grupie wynoszą : $Ti_{II} - Ti_{II}$: 0,267 nm (odległość między centrami 2 oktaedrów ze wspólną ścianą wynosi 0,234 nm, co oznacza, że musiało nastąpić wzajemne odpychanie się jonów Ti_{II}); ($O_{II} - O_{II}$): 0,291 nm; ($O_I - O_{II}$): 0,291 nm; ($Ti_{II} - O_I$): 0,196 nm i ($Ti_{II} - O_{II}$): 0,202 nm.

Oktaedry TiO_6 tworzy 6 atomów O_{II} i 1 atom Ti_I. Długości wiązań w oktaedrach są następujące: ($O_{II} - O_{II}$): 0,282 nm i ($Ti_I - O_{II}$): 0,195 nm. Najkrótsze odległości $Ti_I - Ti_{II}$ między jonami Ti w grupach Ti_2O_9 i w oktaedrach TiO_6 wynoszą 0,397 nm. Długości wiązań Ba – O wynoszą: ($Ba_{II} - O_I$): 0,278 nm, ($Ba_{II} - O_{II}$): 0,288 nm i 0,296 nm; ($Ba_I - O_I$): 0,289 nm; ($Ba_I - O_{II}$): 0,294 nm.

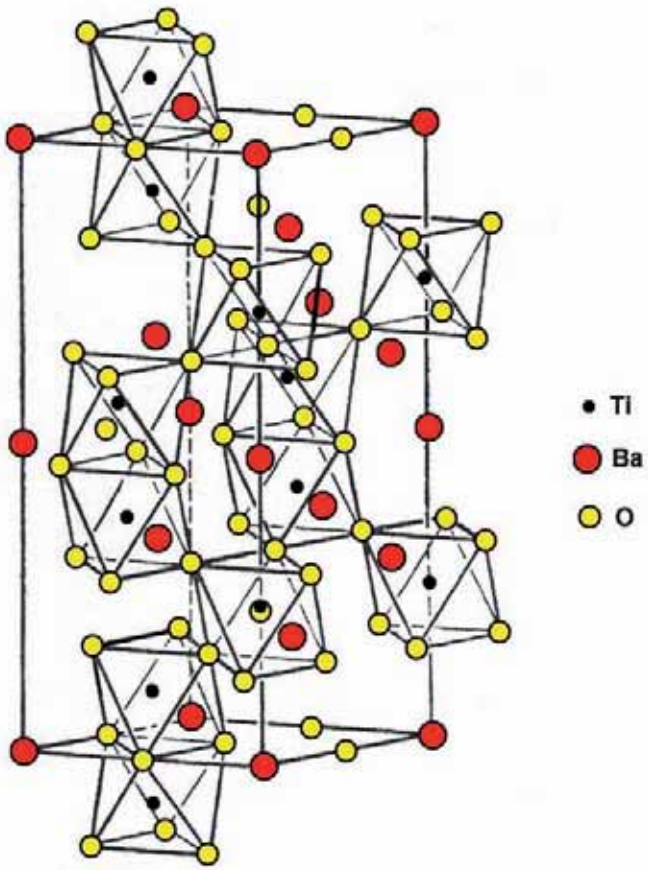
$BaTiO_3$ w fazie heksagonalnej nie wykazuje właściwości ferroelektrycznych. Na podstawie badań procesu syntezy stechiometrycznej mieszaniny TiO_2 i $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ wykazano, że (rys. 16):

- jeśli temperatura spiekania T_{s1} = 500–1173 K, to w temperaturze pokojowej $BaTiO_3$ ma nieferroelektryczną strukturę regularną (Pm3m);
- jeśli T_{s2} = 1173 K – 1673 K, to w temperaturze pokojowej $BaTiO_3$ jest ferroelektrykiem o strukturze tetragonalnej (P4mm);
- jeśli T_{s3} > 1673 K, to w temperaturze pokojowej $BaTiO_3$ ma nieferroelektryczną strukturę heksagonalną (C_6/mmc).

Zarówno nieferroelektryczną fazę regularną (rys. 17) jak i heksagonalną (rys. 18) można przeprowadzić w ferroelektryczną fazę tetragonalną w wyniku obróbki termicznej $BaTiO_3$ w odpowiedniej temperaturze. Po wyprażaniu $BaTiO_3$ uzyskuje typowe właściwości ferroelektryczne, w tym maksima przenikalności elektrycznej (ε) w temperaturze Curie ($T_c \approx 393$ K) i w otoczeniu niskotemperaturowych przemian fazowych ($T_{p1} \approx 278$ K i $T_{p2} \approx 183$ K).

Pomimo tej samej heksagonalnej struktury zupełnie inne od $BaTiO_3$ właściwości wykazują wymienione wcześniej ferroelektromagnetyki. Charakteryzuje je współistnienie faz antyferromagnetycznej (AFM) i antyferroelektrycznej (AFE).

W przypadku Ba_2FeSbO_6 w T_{CE} = 570 K zaobserwowano wystąpienie maksimum funkcji ε(T). Przemianę fazową w T_{CE} potwierdziły również badania rentgenowskie oraz



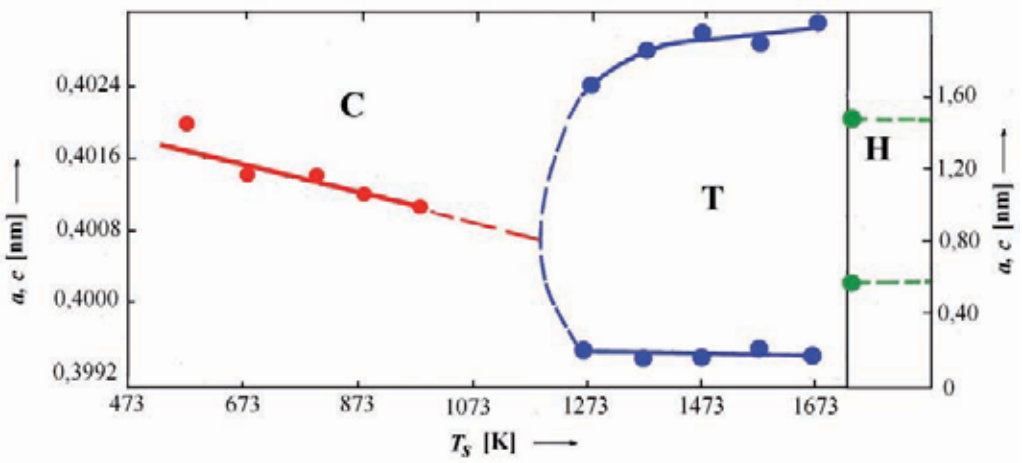
Rys. 15. Struktura typu heksagonalnego $BaTiO_3$ [42]

badania zmian szerokości linii EPR od temperatury. Anomalie zmiany ε i tgδ w otoczeniu T_{CE} zaobserwowano również podczas pomiarów w polach b.w.cz.

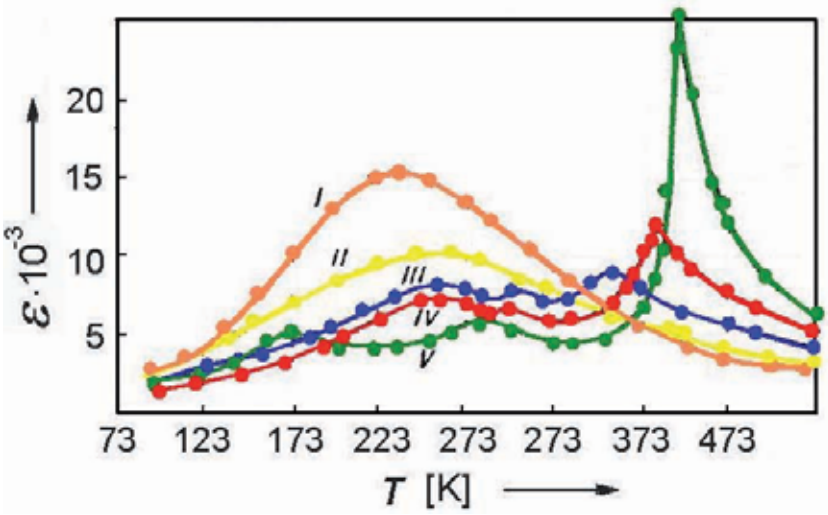
Na antyferromagnetyczne uporządkowanie w $BaFeSbO_6$ i $Ba_3Fe_2BO_9$ (B = Re, Mo) wskazują typowe badania magnetyczne, natomiast w $Ba_3Fe_2WO_9$ – badania rezonansowe (EPR i NMR).

Podsumowanie

Z przeglądu związków i roztworów stałych wykazujących właściwości ferroelektromagnetyczne wynika, że brak



Rys. 16. Zależność symetrii i parametrów komórki elementarnej perowskitowej i heksagonalnej modyfikacji $BaTiO_3$ w temperaturze pokojowej (T_r) od temperatury obróbki termicznej (T_s) [43]: C – faza regularna, T – faza tetragonalna, H – faza heksagonalna



Rys. 17. Przemiana regularnej w (T_r) fazy $BaTiO_3$ w fazę tetragonalną (w $T<T_{CE}$) w wyniku obróbki termicznej [44]:
I – przed obróbka termiczną; II – po obróbce w T = 1273 K; III – po obróbce w T = 1373 K; IV – po obróbce w T = 1473 K; V – po obróbce w T = 1573 K

jest ostrych kryteriów wystąpienia stanu równoczesnego uporządkowania magnetycznego i ferroelektrycznego w układach jednofazowych. Takie ogólne kryteria istnieją w przypadku ferromagnetyków, ferroelektryków i innych ferroików, natomiast dotychczas nie określono ich dla multiferroików. Nie oznacza to, że nie podejmowane były próby ich ustalenia [np. 1-4].

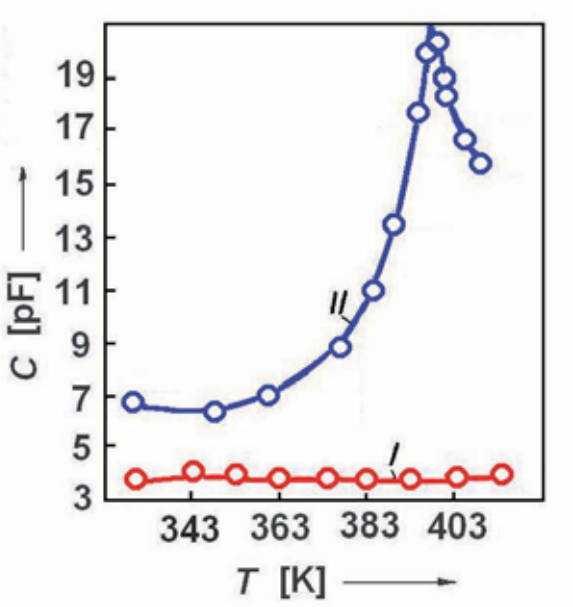
Kryteriów wystąpienia stanu multiferoikowego poszukuje sie w trzech obszarach: (1) symetria struktury krystalicznej, (2) właściwości elektryczne i (3) skład chemiczny [6].

• ***Kryteria strukturalne***. W 1963 roku V.N. Lubimov i J. S.Zheludev [45] stwierdzili, że cząsteczki charakteryzujące się elektrycznymi i magnetycznymi momentami dipolowymi powinny się znajdować w tych punktach komórki elementarnej, w których symetrię opisuje się odpowiednio 10 piroelektrycznymi (1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm) i 13 piromagnetycznymi (1, 2, 3, 4, 6, m, $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, 2/m, 4/m, 6/m) grupami punktowymi. Oznacza to, że elektryczne momenty dipolowe mogą znajdować się w dowolnym punkcie komórek elementarnych 85 grup przestrzennych, natomiast magnetyczne – 103 grup przestrzennych (na łączną liczbę 230 grup przestrzennych A. Schoenfliesa). Autorzy nie określili jednak w jakich grupach mogą istnieć konfiguracje ferroelektromagnetyczmne (FM+FE).

Dopiero w 1994 roku H. Schmid [2] opierając się na klasyfikacji struktur krystalicznych zaproponowanej przez A.V. Shubnikova wykazał, że na ogólna liczbę 122 grup punktowych tylko w 31 z nich może powstać stan spontanicznego namagnesowania (M_s), a w 31 stan spontanicznej polaryzacji elektrycznej (P_s). Najczęściej, stan ferroelektryczny powstaje w wyniku strukturalnej przemiany fazowej, polegającej na deformacji prototypowej, centrosymetrycznej struktury o wysokiej symetrii oraz powstaniu struktury niecentrosymetrycznej, o niższej symetrii i wykazującej P_s.

Równoczesne wystąpienie P_s i M_s jest możliwe tylko w kryształach należących do następujących 13 grup punktowych Shubnikova: 1, 2, 2′, m, m′, 3, 3m′, 4, 4m′m′, m′m2′, m′m′2′, 6 i 6m′m′. Późniejsze badania wykazały jednak, że jest to tylko warunek konieczny i nie wszystkie ciała o strukturze z tak określoną symetrią są ferroelektromagnetykami.

• ***Kryteria elektryczne***. Materiały ferroelektryczne z definicji są dielektrykami, gdyż w innym przypadku przyłożone zewnętrzne pole elektryczne wzbudzałoby w nich elektryczny prąd depolaryzujący. Jednofazowe ferromagnetyki w odróżnieniu od ferroelektryków, nie muszą wprawdzie spełniać specyficznych warunków elektrycznych, jednak zawsze są one bardzo dobrymi przewodnikami metalicznymi. Siłą napędową ferromagnetyzmu w pierwiastkach Co, Ni i Ni oraz w ich stopach jest wysoka gęstość stanów na poziomie Fermi'ego. Urzeczywistnić się to może tylko w metalach. Można zatem przyjąć, że brak jednofazowych ferroelektromagnetyków z równoczesnym uporządkowaniem ferromagnetycznym i ferroelektrycznym jest związany po prostu z brakiem dielektrycznych ferromagnetyków.



Rys. 18. Przemiana heksagonalnej (w T_r) fazy $BaTiO_3$ w fazę tetragonalną (w $T < T_c$) w wyniku obróbki termicznej:
I – przed obróbka termiczną; II – po obróbce termicznej w zakresie T = (1323 – 1523)K [44]

Rodzina ferroelektromagnetycznych multiferroików obejmuje jednak również materiały wykazujące uporządkowanie ferrimagnetyczne lub słaby ferromagnetyzm będący rezultatem ukośnego uporządkowania ferromagnetycznego. Większość tych materiałów jest magnetycznie i ferroelektrycznie uporządkowanymi dielektrykami. Chociaż antyferromagnetyki są zazwyczaj dielektrykami, to liczba ferroelektromagnetyków o jednoczesnym uporządkowaniu FE + AFM jest niewielka. Wynika z powyższego, że brak ferromagnetycznie uporządkowanych ferroelektryków nie może być wiązany w sposób prosty z brakiem magnetycznie uporządkowanych dielektryków.

• ***Kryteria chemiczne***. Większość perowskitowych ferroelektryków tlenowo-oktaedrycznych posiada ładunek formalny odpowiadający d^0 elektronowej konfiguracji kationów B. Wiadomo również, że jeśli nie ma d elektronów kreujących zlokalizowane momenty magnetyczne, to nie może wystąpić magnetyczne uporządkowanie żadnego typu (FM, AFM, FIM). W wielu przypadkach, jeśli d powłoki elektronowej małych kationów B są tylko częściowo obsadzone, to zanika tendencja do dystorsji struktury krystalicznej eliminującej środek symetrii, co z kolei wyklucza powstawanie stanu ferroelektrycznego. Wstępne badania tego zjawiska sugerowały, że może ono być wynikiem nałożenia się na siebie trzech różnych przyczyn.

(1) Rozmiar małych kationów. Z porównania promieni jonowych R.D. Shanona małych kationów B w ferroelektrycznych perowskitach (Ti^{4+}- 74,5 pm; Nb^{5+}- 78 pm; Zr^{4+}- 86 pm) z promieniami jonowymi małych kationów w nieferroelektrycznych perowskitach (Ti^{3+} -81 pm; Mn^{3+} - 78,5 pm; V^{4+} - 72 pm) wynika, że typowe d^0 kationy „ferroelektryczne" B nie mają wcale znacznie mniejszych promieni w porównaniu z typowymi „nieferroelektrycznymi" d^n kationami B. Zatem to nie rozmiary B kationów są czynnikiem decydującym o powstaniu lub nie powstaniu stanu ferroelektrycznego w perowskitach z d^n kationami B.

(2) Strukturalne dystorsje. Stan ferroelektryczny powstaje w wyniku przemiany fazowej, podczas której wysokotemperaturowa ($T > T_C$) centrosymetryczna faza paraelektryczna ($P_s = 0$) przechodzi w niecentrosymetryczną fazę niskotemperaturową ($T < T_C$), o niższej symetrii i wykazującą spontaniczne spolaryzowanie ($P_s \neq 0$). W konwencjonalnych ferroelektrykach perowskitowych strukturalna przemiana fazowa wywołana jest mimośrodowym przesunięciem małych kationów B z centrum oktaedru tlenowego. W przypadku kationów z niektórymi zajętymi d orbitami ma miejsce silna tendencja do pojawienia się dystorsji Jahn–Teller'a, która może zdominować deformację struktury. Dystorsja Jahn-Teller'a zmniejsza bowiem siłę napędową mimośrodowego przemieszczenia małych kationów B, a tym samym uniemożliwia deformację oktaedrów tlenowych. Typowymi perowskitami z d-typu dystorsją Jahn-Teller'a są $La^{3+}Mn^{3+}O_3$ (izolator i antyferromagnetyk) oraz $Y^{3+}Ti^{3+}O_3$ (ferromagnetyk i izolator typu Mott-Hubard'a), w których to w pozycjach B są zlokalizowane małe kationy z częściowo obsadzonymi d - powłokami elektronowymi, a więc Mn^{3+} (d^4) i Ti^{3+} (d^1). Obydwa materiały nie są ferroelektrykami. Modelowym ferroelektrykiem niewykazującym uporządkowania magnetycznego jest natomiast $BaTiO_3$, w którym nie stwierdzono dystorsji Jahn-Teller'a, chociaż obsadzenie 3d powłok elektronowych jest bliższe d^1 niż d^0 kosztem gęstości ładunków ligandów tlenowych.

Z powyższego wynika, że informacje o rodzaju i naturze odkształcenia sieci krystalicznej są istotne dla oceny możliwości wystąpienia stanu uporządkowania ferroelektromagnetycznego.

(3) Zależność magnetyzmu od obsadzenia d orbitali. Obecność d^n elektronów w powłoce elektronowej małych kationów B zmniejsza tendencje do wystąpienia ferroelektrycznej dystorsji struktury tlenowych perowskitów. Przyczyną tego może być albo odpowiednia koncentracja d^n elektronów albo wpływ polaryzacji spinów magnetycznych. Nie jest jednak jasne, którego z tych czynników wpływ jest dominujący.

Podsumowując powyższe rozważania należy stwierdzić, że nadal nie jest w pełni jasne dlaczego jest tak mała liczba magnetycznych ferroelektyków oraz jakie są główne kryteria wystąpienia w niektórych materiałach stanu multiferroikowego. Krytyczną zmienną jest obecność częściowo obsadzonych d powłok elektronowych w metalach przejściowych lecz nakładają się na nią też inne czynniki, które komplikują opis właściwości ferroelektromagnetycznych multiferroików.

N.A.Hill [3,4,6] badał problem multiferroizmu na przykładzie manganitów $BiMnO_3$ i $LaMnO_3$. Wnioski jakie z tych badań wynikają dla tlenowych ferroelektromagnetyków, są przy obecnym stanie wiedzy najdalej idące. I tak:

- Po pierwsze, należy poddać pod dyskusję dwie niepodważane dotychczas reguły:
  - stan ferroelektryczny w tlenowych ferroelektrykach o strukturze perowskitu wiązać należy z przemieszczeniem się z centrum oktaedru tlenowego małego kationu B o d^0 konfiguracji elektronowej;
  - ferroelektryczne przemieszczenie się w tlenowych perowskitach kationu B jest hamowane jeśli jego formalny ładunek nie odpowiada d^0 konfiguracji elektronowej.
- Po drugie, złamanie reguły d^0 stwarza potencjalne możliwości równoczesnego uporządkowania magnetycznego i ferroelektrycznego w multiferroiku.
- Po trzecie, pomimo obsadzenia pozycji B magnetycznymi d^n jonami, czynniki natury chemicznej i strukturalnej mogą sprzyjać powstaniu asymetrycznego potencjału z podwójną studnią potencjału, co jest równoważne powstaniu stanu ferroelektrycznego:
  - w $BiMnO_3$ (i możliwe, że również w $BiFeO_3$) asymetria powstaje w wyniku hybrydyzacji wiązań Bi-O;
  - w antyferromagnetyczno – ferroelektrycznych manganitach ($ReMnO_3$) podwójna studnia potencjału powstaje wskutek tworzenia się 5-krotnych tlenowych koordynacji (w miejsce koordynacji 6-krotnych);
  - w $Ni_3BiO_{13}J$ (boracyt niklowo–jodowy) anizotropowy jodowo–tlenowy oktaedr powoduje przypuszczalnie powstanie elektrostrykcyjnej podwójnej studni potencjału wzdłuż osi J-Ni-J.
- Po czwarte, pomimo, że rola (a nawet istnienie) dystorsji Jahn-Teller'a nie jest często uznawana, to jednak typowe jony Jahn-Teller'a nie powinny być brane pod uwagę przy projektowaniu nowych multiferroików.

Jest wiele dziedzin techniki (elektronika, elektroakustyka, optoelektronika itd.), w których znajdują zastosowania elementy ferroelektromagnetyczne [np.41]. Najbardziej zaawansowane są następujące aplikacje.

- Materiały FEM wykorzystywane są jako optyczne przełączniki, izolatory lub amplitudowe modulatory w układach pamięci holograficznej i w tzw. displejach (wyświetlaczach, monitorach obrazowych, monitorach ekranowych, wskaźnikach radarowych itd.). W urządzeniach tych znajduje zastosowanie zjawisko przełączenia lub modulacji elektrycznej polaryzacji w polu magnetycznym. Pole to działa również na optyczne właściwości elementów ferroelektromagnetycznych (liniowa dwójłomność) w widzialnym i podczerwonym obszarze widma.
- Wysokie wartości przenikalności elektrycznej multiferroików wykorzystywane są w wysokoczęstotliwościowym rotatorze Faradaya z niskimi stratami w obszarze mikrofalowym. Jakość pracy takiego rotatora warunkuje wielkość

$\varepsilon'M_z/\varepsilon''$, gdzie M_z – składowa namagnesowania w kierunku rozchodzenia sie fali elektromagnetycznej, ε' – składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej, ε'' – składowa urojona przenikalności elektrycznej (reprezentująca straty). Wymagania takie spełniają ferroelektromagnetyki FE – FIM, na bazie $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ i $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ oraz roztwory stałe $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ z Pb_2YbNbO_6, Pb_2MgWO_6, Pb_2CoWO_6 i Pb_2MnWO_6 a także $(Bi_{0,9}Nd_{0,1})FeO_3$.

- Nieodwracalność rozchodzenia się światła znajduje zastosowanie w interferencyjnych, czułych na zmiany pola czujnikach, a także przy precyzyjnej kontroli pól elektrycznych i magnetycznych oraz temperatury i ciśnienia.
- Zjawisko optycznego prostowania liniowo spolaryzowanych fal elektromagnetycznych przy oddziaływaniu z materiałem (FEM) poprzez kwadratowy efekt magnetoelektryczny (ME) znalazło zastosowanie w szerokopasmowych detektorach dalekiej podczerwieni i w obszarze submilimetrowym widma elektromagnetycznego.
- Efektywna generacja lub modulacja spinowych lub hybrydowych fal elektromagnetyczno – spinowych na bazie efektu magnetoelektrycznego (ME).
- Stabilizacja rezonansów FM i AFM za pomocą pola elektrycznego (10^8 V/cm) w zakresie fal mikrometrowych i milimetrowych z dostatecznie wąską linią absorbcji.
- Budowa układu żyratora pracującego w charakterze wzmacniacza, izolatora lub przesuwnika fazowego w zakresie częstotliwości akustycznych lub radiowych na bazie materiałów (FEM) z dużą wartością współczynnika ME.

Celem uzyskania nowych ferroeletromagnetyków (FEM) o różnym sprzężeniu właściwości ferroelektrycznych i magnetycznych prowadzone są intensywne badania dielektrycznych właściwości magnetyków charakteryzujących się wysokimi wartościami przenikalności elektrycznej. Badana jest możliwość wystąpienia w FEM nowych zjawisk rezonansowych, np. rezonansowego pochłaniania zewnętrznego pola magnetycznego w zakresie częstotliwości własnej podukładu elektrycznego i pochłaniania zewnętrznego pola elektrycznego na częstotliwości własnej podukładu magnetycznego ferroelektromagnetyków.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana była częściowo ze środków MNiSzW jako projekt badawczy N507 142 31 / 3568.

Literatura

[1] Lawver A., Smart Materials Bulletin, 8 (2001) 5.
[2] Schmid H., Ferroelectrics, 162 (1994) 317.
[3] Hill N.A., Filipetti A., J.of Magnetism and Magnetic Materials, 242-245 (2002) 976-979.
[4] Hill N.A., Annu. Rev. Mater. Res., 32 (2002) 1-11.
[5] Ravez J., Chimic/ Chemistry, 3 (2000) 267-283.
[6] Hill N.A., J. Phys. Chem. B., 104, 29 (2000) 6694-6709.
[7] Wadhawan V.K., Resonance, 7 (2002) 91-100.
[8] Ban Z.G., Alpay S.P., Mantese J.V., Phys. Rev. B., 67 (2003) 1-6.
[9] Hill N.A., Rabe K.M., Phys. Rev. B., 59, 13 (1999) 8759-8769
[10] Tabata H., Ueda K., Kawai T., Mater. Sci. and Engin. B., 56 (1998) 140-146.
[11] Mahesh Kumar M., Srinath S., Kumar G.S., Suryanarayana S.V., J. of Magnetism and Magnetic Materials, 188 (1998) 203-212.
[12] Prasad N,V., Prasad G., Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T., Kumar G.S., Bull. Mater. Sci., 23, 6 (2000) 483-489.
[13] Srinivas K., Sarah P., Suryanarayana S.V., Bull. Mater. Sci., 26, 2 (2003) 247-253.
[14] Kim J.S., Cheon C.I., Jang P.W., Choi Y.N., Lee C.H., J. Europ. Ceram. Soc., 24 (2004) 1551–1555.
[15] Srinivas A., Mahesh Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T., Mater. Res. Bull., 34, 6 (1999) 989-996.
[16] Aizu K., J. Phys. Soc. Jpn., 27 (1969) 387.
[17] Smolenskii G.A., Joffe V.A., Commun. Colloq. Int. Magn., Grenoble 1958, p. 71.
[18] Venevcev Yu.N., Zhdanov G.S., Soloviev S.P., Biezus E.V., Ivanova V.V., Fedulov S.A., Kapyshev A.G., Kristallografiya, 5 (1960) 620.
[19] Ascher E., Rieder H., Schmid H., Stössel H., J. Appl. Phys., 37 (1966) 1404.
[20] Smolenskii G.A., Fizika segnetoelektrikov, Nauka, Leningrad 1978, s. 398-407.
[21] Bokov V.A., Mylnikova I.E., Smolenskii G.A., ZhETF, 42 (1962) 643.
[22] Kizhaev S.A., Bokov V.A., FTT, 8 (1966) 1957
[23] Smolenskii G.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Agranovskaya A.I., Izv. AN SSSR, ser. fiz., 25 (1961) 1333.
[24] Fedulov S.A., FTT, 6 (1964) 475.
[25] Fuentes L., Garcia M., Matutes – Aquino J., Rios-Jara D., J. Alloys and Compounds, 369, 1-2 (2004) 10-13.
[26] Zheludev I.S., Kristallografiya, 5 (1960) 346.
[27] Raymond O., Fond R., Portelles J., Siqueiros J.M., J.Appl. Phys., 97 (2005) 107.
[28] Aurivillius B., Arkiv. Kemi, 1 (1949) 463.
[29] Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., FTT, 1 (1959) 169.
[30] Subbarao E.C., Phys., Rev., 122 (1961) 804.
[31] Elektroceramika ferroelektryczna. Red. Surowiak Z., Uniwersytet Śląski, Katowice 2004.
[32] Ismailzade I.G., Nesterenko V.J., Mirishli F.A., Rustamov P.G., Kristallografiya, 12, 3 (1967) 168.
[33] Yee K.A., Albright T.A., Jung D., Whangbo M.H., Angew. Chem., 101 (1989) 789.
[34] Kumar M.M., Srinivas A., Kumar G.S., Suryanarayana S.V., Solid State Commun., 104, 12 (1997) 741-746.
[35] Le Corre Y., J. Phys. Radium, 18 (1957) 629.
[36] Ito T., Morimoto N., Sadanaya R., Acta Cryst., 4 (1951) 310.
[37] Schmidt H., W: Rost kristallov, 7, Nauka, Moskva 1967, s. 32.
[38] Bertaut E.F., Forrat F., Fang P., Compt. rend. Acad. Sci., Paris, 256 (1963) 1958.
[39] Yakel H.L, Koehler W.C., Bertaut E.F., Forrat F., Acta Cryst., 16 (1963) 957.
[40] Bertaut E.F., Mercier M., Pauthenet R., J.Phys., 25 (1964) 550.
[41] Segnetoelektriki. Red. Filpev V.S., RGU, Rostov-na-Donu 1983, s. 21-31.
[42] Burbank R., Evans H., Acta Cryst., 1 (1948) 330.
[43] Titanat bariya. Red. Filipiev V.S., RGU, Rostov-na-Donu 1971.
[44] Novosilcev N.S., Khodakov A.L., Scholokhovich M.L., Fesenko E.G., Kramarov O.P., Izv. AN SSSR, ser. fiz., 21 (1957) 3.
[45] Lubimov V.N., Zheludev I.S., Kristallografiya, **8** (1963) 313.