

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
MATEMAATIKA-LOODUSTEADUSKOND  
FÜÜSIKAINSTITUUT

Johan Viirok

**Magnetväljaga tekitatud THz kiirguse  
suunadikroism multiferroidses  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ -s.**

Magistritöö  
Tehniline füüsika

Juhendajad:  
PhD Toomas Rõõm, KBFI  
PhD Urmas Nagel, KBFI

Tallinn  
2015

## Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus. Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud. Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jms viidanud.

Töö autor Johan Viirok

Allkiri .....

Kuupäev .....

Töö vastab bakalaaurusetööle esitatud nõuetele.

Juhendaja Urmas Nagel

Allkiri .....

Kuupäev .....

Juhendaja Toomas Rõõm

Allkiri .....

Kuupäev .....

## Sisukord

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Sissejuhatus</b>                                                                              | <b>5</b>  |
| <b>1 Magnet-optilised nähtused</b>                                                               | <b>7</b>  |
| 1.1 Optiline aktiivsus . . . . .                                                                 | 7         |
| 1.2 Magnet-optiline aktiivsus . . . . .                                                          | 8         |
| 1.3 Suunadikroism . . . . .                                                                      | 9         |
| 1.3.1 Magnetkiraalne suunadikroism . . . . .                                                     | 11        |
| 1.3.2 Optiline magnetelektriline efekt . . . . .                                                 | 11        |
| 1.4 Sümmeetria suunadikroismis . . . . .                                                         | 12        |
| <b>2 Magnetelektriline vastuvõtlikkus multiferroidsetes materjalides</b>                         | <b>14</b> |
| 2.1 Magnetelektrilised multiferroidid . . . . .                                                  | 14        |
| 2.2 Magnetelektriline vastuvõtlikkus . . . . .                                                   | 16        |
| 2.2.1 Kramers-Kronigi seosed . . . . .                                                           | 16        |
| 2.3 ME vastuvõtlikkuse seos kompleksse murdumisnäitajaga . . . . .                               | 17        |
| 2.3.1 Magnetelektrilise summa seaduse leidmine Kubo valemiga . . . . .                           | 18        |
| <b>3 Multiferroidne kristall <math>\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7</math></b>                 | <b>20</b> |
| 3.1 Magnetiline struktuur . . . . .                                                              | 20        |
| 3.2 Magnetelektriline vastasmõju SCSO kristallis . . . . .                                       | 21        |
| 3.3 Eelnevad mõõtmised . . . . .                                                                 | 23        |
| <b>4 Mõõtmistehnika ja -metoodika</b>                                                            | <b>25</b> |
| 4.1 Interferomeeter . . . . .                                                                    | 25        |
| 4.2 Krüostaat . . . . .                                                                          | 28        |
| <b>5 Mõõtmised</b>                                                                               | <b>29</b> |
| 5.1 Suunadikroism $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ -s . . . . .                              | 30        |
| 5.2 Staatiline magnetelektriline vastuvõtlikus $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ -s . . . . . | 32        |
| <b>Kokkuvõte</b>                                                                                 | <b>34</b> |
| <b>Summary</b>                                                                                   | <b>36</b> |

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>Kirjandus</b>  | <b>38</b> |
| <b>LISAD</b>      | <b>43</b> |
| <b>A Spektrid</b> | <b>44</b> |
| <b>B TeslaFIR</b> | <b>47</b> |

## SISSEJUHATUS

Suunadikroismiks nimetatakse materia omadust neelata vastassuundades levivat EM-kiirgust erinevalt. Juhul, kui neeldumist põhjustav ergastus on nii magnet- kui ka elektridipoolaktiivne, võib valguse neeldumine sõltuda leviku suunast. Sellist efekti on nähtud nii nähtavas [1], lähis-infrapuna [2] kui ka THz sagedusvahemikus magnet- ja laengukorrapäraga multiferroidides [3, 4]. Nendes materjalides omandavad spinnlained magnetelektrilise (ME) efekti tõttu elektridipoolmomendi ja interakteeruvad lisaks valguse magnetvälja komponendile ka elektrivälja komponendiga. Dünaamilise ME efekti nullsageduslik analoog on staatiline (*DC*) magnetelektriline efekt, kus vastasmõju on magneetuvuse  $\mathbf{M}$  ja elektrilise polarisatsiooni  $\mathbf{P}$  vahel. Staatiline ME efekt avab täiesti uued võimalused elektroonikas võimaldades magnetismi kontrollida elektriväljaga [5]. ME summa seadust kasutades saab nullsagedusliku ME efekti omadusi hinnata suunadikroismi spektritest [6].

Ühesuunaline läbipaistvus on võimalik, kui ühes suunas liikuv elektromagnetlainet ei neeldu ja vastassuunas liikuv EM-laine neeldub tugevalt. Mõndades akermaniitide klassi kuuluvates multiferroidides nagu  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  (BCGO) ja  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  (SCSO) esineb peaaegu täielik ühesuunaline läbipaistvus. Kuna suunast sõltuvat neeldumist saab muuta ka magnetvälja pöörates, siis on võimalik konstrueerida ühesuunaline valguslüli [3]. Paraku esineb samaaegne magnet- ja laengukorrapära toatemperatuurist oluliselt madalamatel temperatuuridel, mis teeb suunadikroismil põhinevad rakendused ebapraktiliseks.

Hiljuti avastati, et SCSOs ilmub staatiline ME efekt ka Néeli temperatuurist kõrgemal, kui rakendada tugevat magnetvälja. Seda saab seletada teistsuguse magnetelektrilise vastasmõju mikroskoopilise tekkepõhjusega kui teistes multiferroidides [7, 8]. Muud teadaolevad magnetelektrilise vastasmõju põhjused sõltuvad

naaberspinnide vahelisest nurgast ja seega on vajalik magnetiline kaugkorrapära. SCSO magnetelektriline vastasmõju aga ei sõltu naaberspinnide vahelisest nurgast, kuna on põhjustatud magnetilise iooni ja ligandi elektronorbitaalide hübridisatsioonist ja seega sõltub hoopis magnetmomendi ning magnetilise iooni ja ligandi sidemete vahelistest nurkadest [9, 10].

Peamine tehnika magnetiliste ergastuste uurimiseks on mitteelastne neutronhajumine. Teine hea eksperimentaalne viis kvantmagnetite ergastuste uurimiseks on terahertsspektroskoopia. Sellel meetodil on parem energialahutus ning võimaldab uurida lisaks kollektiivsetele magnetilistele ergastustele ka lokaalseid, suvaliselt paigutatud spinne, mis teeb selle meetodi sarnaseks elektronide paramagnetilise resonants (EPR) spektroskoopiaga. Üldiselt annavad need meetodid resonantsi sageduse ning neeldumisjoonte kuju, millest võib arvutada magnetiliste interaktsioonide tugevuse. Terahertsspektroskoopiaga saab lisaks absoluutse neeldumise ning valguse polarisatsioonist sõltuvuse, millest saab kindlaks teha, milline valguse komponent, magnetiline või elektriline, ergastab spinne. Magnetilisi ergastusi saab uurida ka Raman spektroskoopiaga, kuid mitte nii madalatel temperatuuridel, kuna laseri kiirgus soojendab objekti. Terahertsikiirgus on sellega võrreldes väga nõrk, kuid selle eest stabiilne ning soojendab mõõdetavat objekti minimaalselt.

Käesoleva töö eesmärgiks on saada uusi teadmisi  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  staatilise magnetelektrilise efekti kohta paramagnetilises faasis. Selleks on plaanis mõõta kristalli magnetergastusi terahertssageduste piirkonnas kõrgetes magnetväljades. Eesmärk on uurida kristalli neeldumisspektrite sõltuvust valguse (THz kiirguse) suunast ja selgitada välja, kas suunadikroism esineb SCSO-s magnetilisest korrastatusest kõrgematel temperatuuridel. Mõõtmisteks kasutatakse KBFI terahertsspektroskoopia laboratooriumi spektromeetrit TeslaFIR, millega saab mõõta materjalide optilist läbilaskvust terahertspiirkonnas magnetväljades kuni 17 T.

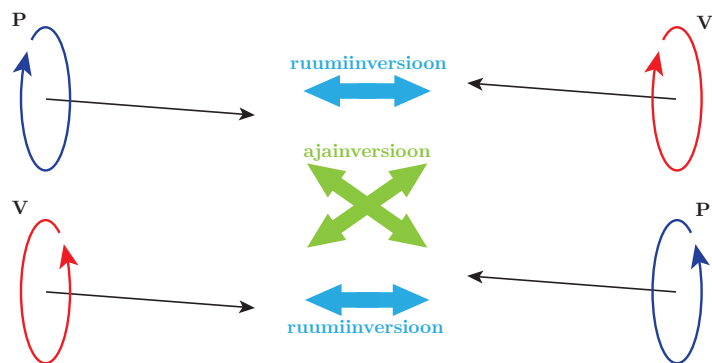
# 1 MAGNET-OPTILISED NÄHTUSED

Selleks, et uurida elektromagnetkiirguse polarisatsioonist sõltuvaid nähtusi, oletame, et vaadeldavale kristallile langeb ringpolariseeritud valgus. Lähtume tavast, et polarisatsiooni käelisust hinnatakse vaatleja poolt, kes vaatab valguse levikuga vastupidises suunas. Kui vaatleja näeb polarisatsioonitasandit pöörlemas päripäeva, siis on tegemist paremakäelise ringpolarisatsiooniga, vastupäeva pöörde korral vasakukäelisega. Kristalli läbinud kahe erikäelise ringpolariseeritud EM-kiirguse amplituudid või faasid muutuvad erinevalt juhul, kui neeldumiskoeffitsient või murdumisnäitaja sõltuvad ringpolariseeritud laine käelisusest. Neid anisotroopiaid nimetatakse vastavalt tsirkulaarseks dikroismiks [11] ja tsirkulaarseks kaksikmurdumiseks [12].

Kristalli ja selles leviva elektromagnetkiirguse poolt moodustatud süsteem on invariantne nii aja- kui ka ruumiinversiooni sümmeetrias eeldades, et nõrga interaktsiooni vastasmõju jäävus pole rikutud. Seega peavad olema nii aja- kui ka ruumiinversiooniga eksperimendid sama tulemusega [12]. Kui paremakäeline kiir liigub suunas  $\mathbf{k}$ , siis ajainversiooniga eksperimendis on liikumissuund  $-\mathbf{k}$  ning käelisus jääb samaks. Ruumiinversiooniga katses muudavad nii levimissuund kui ka käelisus märki (joonis 1.1).

## 1.1 Optiline aktiivsus

Optiliseks aktiivsuseks nimetatakse mateeria võimet pöörata seda läbiva polariseeritud valguse võnketasandit ümber levimissuuna. See nähtus avastati aastal 1811, kui Arago asetaskvartskristalli risti asetsevate polarisaatorite vahele ja seal läbi vaadates nägi ta valgust [13]. Selline efekt pidi olema tingitud kvartsi kris-



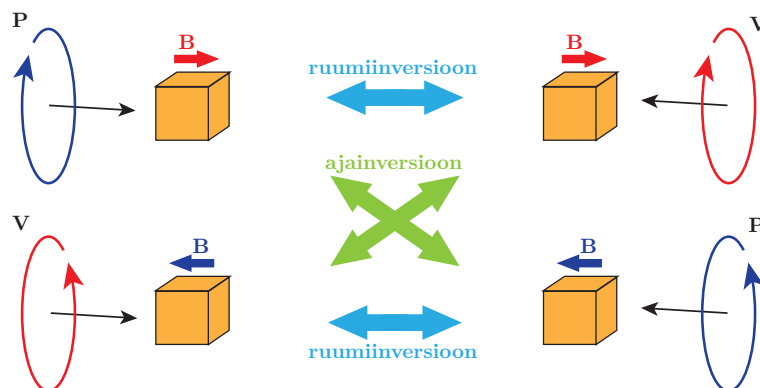
Joonis 1.1: Ruumiinversioon muudab ringpolariseeritud valguse leviku suuna vastupidiseks ja vahetab polarisatsiooni käelisust (Vasakukäeline ( $V$ ) kiir muutub paremakäeliseks ( $P$ ) ja vastupidi). Ajainversioon muudab kõik liikumised süsteemis vastupidiseks ja seega hakkab ka ringpolariseeritus teist pidi ringi käima. Kuna valguse leviku suund muutub ka vastupidiseks, siis käelisus jääb samaks

tallstruktuurist, kuna sulakvarts ei ole optiliselt aktiivne. Mõned aastad hiljem avastas Biot, et selline polarisatsioonitasandi pööre toimub ka orgaanilistes vedelikes nagu näiteks tärpentin ning ka suhkru ja vee lahuses [14]. Kui kvartskristalli puhul sai optilise aktiivsuse põhjuseks olla kristallstruktuuri omapära, siis vedelike puhul pidid põhjuseks olema molekulid ise, sest vedelikel puudub struktuurne korrapära. Sellest järeldas Pasteur, et (naturaalse) optilise aktiivsuse põhjuseks on kiraalne molekul või kristallstruktuur, kus süsteemi peegeldust pole võimalik viia liigutamiste ja pööramistega kokkulangevusse algse struktuuriga [15].

## 1.2 Magnet-optiline aktiivsus

Optilist aktiivsust saab magnetvälja abil tekitada ka sellistes materjalides, kus seda nähtust tavaliselt ei eksisteeri. Kui vaadata kuubilise  $m\bar{3}m$  sümmeetriaga materjali, siis selle optilised omadused on nii vasaku- kui ka paremakäelisele valgusele samad sõltumata laine levimise suunast, kuna ei aja- ega ruumiinversioon ei muuda materjali. Kuubiline sümmeetria välistab ka kaksikmurdumise ja dikroismi. Kui aga selline kristall omab iseeneslikku magneetuvust  $\mathbf{M}$ , või panna see välisesse magnetvälja  $\mathbf{B}$ , siis ajainversioon muudab magnetvälja ja magnetmomentide suuna. Järelikult pole enam kristall vastassuunas liikuvate kiirte jaoks ühesugune ja selle optilised omadused võivad sõltuda valguse leviku suunast (vt.





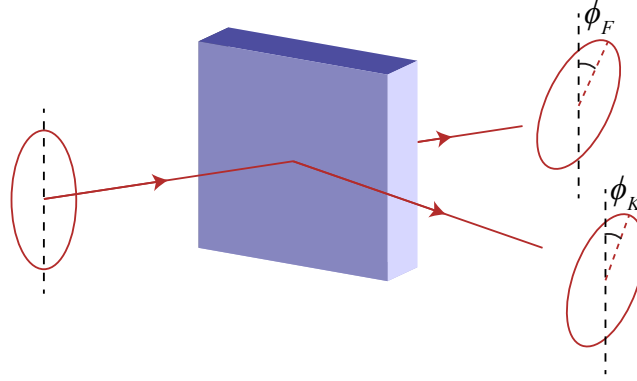
Joonis 1.2: Ringpolariseeritud valgus läbib magnetväljas olevat kristalli. Ajainversiooni sümmeetria nõuab, et vastassuunas liikuvale kiirele oleks vastupidises magnetväljas olev kristall samasugune. Järelikult on sama magnetvälja suuna, kuid vastupidise laine levikusuuna korral aine optilised omadused erinevad

joonis 1.2). Seega võivad ringpolariseeritud kiirte murdumisinäitajad ja neeldumiskoeffitsendid olla erinevad, mis põhjustab magnetilist kaksikmurdumist ja magnetilist tsirkulaarset dikroismi. Nende efektide märk on vastupidine vastassuunas levivate kiirte jaoks.

Lineaarselt polariseeritud kiir, mis on kahe ringpolariseeritud oleku superpositsioon, ei ole enam omaolek (*eigenstate*) ehk selle levimist ei saa enam kirjeldada ühe murdumisinäitajaga. Seega muutub lineaarne polarisatsioon tavaliselt elliptiliseks, kus pikem telg on pööratud pealelangeva kiire polarisatsioonitasandist materjali läbimisel tekkivate erinevate faasi- ja amplituudimuutuse tõttu, nagu on näha joonisel 1.4. Transmissioonis kutsutakse seda nähtust Faraday efektiks ning peegelduse korral magnet-optiliseks Kerri efektiks (joonis 1.3) [11]. Kui muuta nii valguse leviku suunda kui ka polarisatsiooni käelisust, siis murdumisinäitaja ei muutu, kuna inversioonisümmeetria jääb kehtima.

### 1.3 Suunadikroism

Vaatame nüüd kristalli, mis erineb enne vaadatud  $m\bar{3}m$  ruumirühmast selle poolest, et puuduvad pöörd- ja peegelsümmeetriad ning materjal on seega kiraalne. Kui selline kristall panna staatilisse magnetvälja, siis on kõigi nelja erineva



Joonis 1.3: Faraday ja Kerri efekt. Kristalli läbinud ja kristallilt peegeldunud ringpolariseeritud valguse polarisatsiooni võnketasand on pööratud vastavalt  $\phi_F$  ja  $\phi_K$

kiire (mõlemad käelisused ning levikusuunad) jaoks kristall erinev. Kuna mõlemad ühes suunas liikuvad kiired on erinevad vastassuunas liikuvatest kiirtest, siis võivad kristalli optilised omadused sõltuda valguse leviku suunast ka polariseerimata valguse puhul. Kui EM-kiirguse neeldumine on erinev vastassuunas levivate lainete puhul, siis nimetatakse seda suunadikroismiks  $\Delta\alpha$ :

$$\Delta\alpha = \alpha(+\mathbf{k}) - \alpha(-\mathbf{k}), \quad (1.1)$$

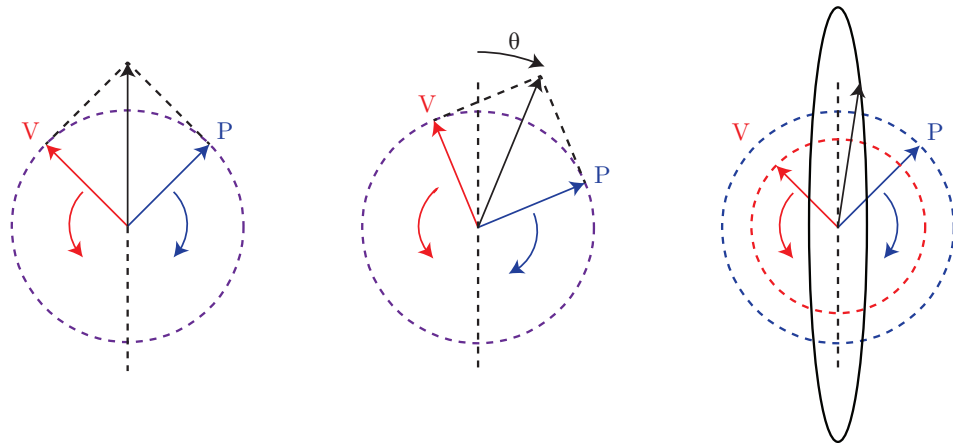
kus  $\alpha$  on valguse neeldumine ja  $\mathbf{k}$  on EM kiire levimise suund.

Suunadikroismi olemasolu ennustati juba 1982 aastal, kui Wagnière ja Meier väitsid, et valguse sihiline staatiline magnetväli indutseerib kiraalsetes molekulides neeldumiskoeffitsendi muutuse, mis ei sõltu valguse polarisatsioonist ning esineb järelikult ka polariseerimata valguse puhul [16].

Üldiselt on suunadikroism väga nõrk efekt [17] ja seetõttu on seda ka vähe uuritud. Viimasel aastakümnel on aga avastatud materjale, kus suunadikroism on väga tugev ja efekti suurust kirjeldav suhe

$$\frac{\alpha(+\mathbf{k}) - \alpha(-\mathbf{k})}{\alpha(+\mathbf{k}) + \alpha(-\mathbf{k})} \quad (1.2)$$

läheneb sajale protsendile ehk täielikule ühesuunalisele läbipaistvusele [3, 4, 18]. Selline efektiivsus on praktilisteks kaalutlusteks täiesti piisav ja annab uue mooduse ühesuunaliste valguslülitite loomiseks giga-terahertsi piirkonnades [19, 20].



(a) Lineaarselt polariseeritud valgus (b) Kaksikmurdamine, polarisatsiooni pööre (c) Tsirkulaarne dikroism, elliptilisus

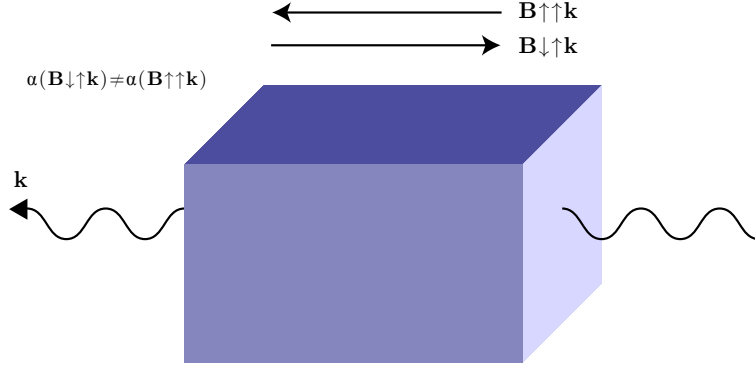
Joonis 1.4: a) Lineaarselt polariseeritud valgus on kahe võrdse, kuid erineva käelisusega ringpolariseeritud kiire superpositsioon. b) Murdamisnäitaja reaalse erinevus vasak- ja paremakäelise kiire jaoks põhjustab transmissioonis või peegeldumises faasimuutuse.  $\theta$  tähistab lineaarselt polariseeritud valguse polarisatsiooni kõrvalekallet pärast optiliselt aktiivse materjali läbimist, see on võrdeline läbitava kihi paksusega ning lahuse puhul ka optiliselt aktiivsete molekulide kontsentratsiooniga c) Kui neeldumiskoeffitsient on vastaskäeliste kiirte jaoks erinev, siis tekib lineaarselt polariseeritud kiire asemel elliptiliselt polariseeritud kiir

### 1.3.1 Magnetkiraalne suunadikroism

Suunadikroism jaguneb kaheks erineva tekkepõhjusega nähtuseks. Antud töö käsitleb magnetkiraalset suunadikroismi, kus kiraalsele kristallile rakendatakse magnetväli valguse leviku sihis ehk Faraday konfiguratsioonis. Erinev neeldumine tekib magnetväljasuunalise ja vastassuunalise elektromagnetlaine vahel nagu näha joonisel 1.5. Eksperimentaalselt tegid selle olemasolu kindlaks 1997. aastal Rikken ja Raupach, kui nad avastasid, et magnetvälja asetatud haruldane muldmetalli ühend emiteeris vastassuundades erineva intensiivsusega luminesentskiirgust [21]. Sellist efekti on ka leitud nähtavas piirkonnas polariseerimata valguse transmissioonierinevustes [22]. Elektriline analoog on kiraalsete süsteemide voolu suunast sõltuv juhtivus, mida on nähtud kiraalsetes süsiniknanotorudes [23].

### 1.3.2 Optiline magnetelektriline efekt

Lisaks magnetkiraalsele suunadikroismile eksisteerib multiferroidides optiline magnetelektriline efekt (OME), mis esineb, kui valgus levib risti nii elektri- kui ka



Joonis 1.5: Magnetkiraalne dikroism kiraalses kristallis.  $\mathbf{k}$  on valguse leviku suund,  $\mathbf{B}$  on magnetvälja suund,  $\alpha$  on valguse neeldumine kristallis

magnetväljaga. Sellisel juhul mõjutab elektrilist polarisatsiooni lisaks EM laine elektrilisele komponendile ka sellega risti olev magnetiline komponent. OME avastati algul ainetes, kus esineb ferrotoroidne moment [24], mis on magneetuvuse ja elektrilise polarisatsiooni ristkorrutis,  $\mathbf{T} = \mathbf{P} \times \mathbf{M}$ . Neeldumise erinevus avaldub kiirte jaoks, mis levivad ferrotoroidse momendi  $\mathbf{P}$  suunas või vastassuunas. Välise magnetvälja rakendamisega on võimalik muuta  $\mathbf{M}$  suunda ja seeläbi ka optiliste konstantide väärtusi. OME võib ka esineda materjalides, kus ei eksisteeri spontaanset elektrilist polarisatsiooni ega magneetuvust, kui toroidset momenti indutseerivad risti asetsevad elektri- ja magnetväli [25, 26].

#### 1.4 Sümmeetria suunadikroismis

Polariseerimata valguse leviku suunast tekkivate anisotroopiate jaoks ei tohi kristallis eksisteerida sümmeetriateisendusi, mis teisendavad kristalli iseenda peegelpildiks. Nagu näha jooniselt 1.1, siis ajainversioon ei muuda valguse omadusi peale leviku suuna. Kuna suunadikroismi jaoks on vajalik, et vastassuundades liikuv valgus neelduks erinevalt, siis peab ajainversioon muutma kristalli. Vastasel juhul näeksid mõlemas suunas liikuvad kiired samasugust kristalli ja neelduksid selles ühtemoodi. Järelikult peab suunadikroismi tekkeks eksisteerima kristallis midagi, mis ajainversiooni korral muutub, näiteks magneetuvus  $\mathbf{M}$ .

Leiame suurima sümmeetriarühma, mis võimaldab suunadikroismi, kui magnee-

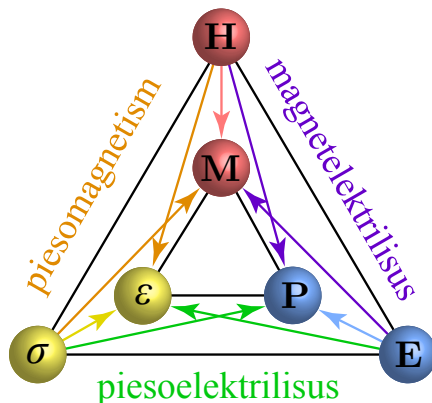
tuvus on kõrge sümmeetriaga telje, näiteks  $z$ -telje, suunas. Elementaarsetest pööretest (*pure rotation*) on lubatud ainult magneetuvusega paralleelne  $n$ -järku telg,  $n_z$ . Magneetuvusega risti teist järku (*2-fold*) pööre,  $2_\perp$ , on lubatud ainult koos aja-inversiooniga,  $2'_\perp$ . Selles tähistuses tähendab ülakoma, et pärast ruumisümmeetria-elementi tuleb teostada ajainversioon. Kuna magneetuvus annab ette unikaalse telje, siis teisi pöördteisendusi eksisteerida ei saa. Suurim nendele tingimustele vastav sümmeetriarühm on  $n/mm'm'$ . Inversioonisümmeetria teisendab polaarse vektori  $\mathbf{k}$  ümber  $-\mathbf{k}$ -ks, mis keelab suunadikroismi tekke, saaga peab vaatama ainult ilma kesksümmeetriata (*non-centrosymmetric*) alamrühmasid.

Vaatame nüüd kahte juhtu. Esimesel juhul on valguse leviku suund paralleelne magneetuvusega ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{M} \parallel \mathbf{z}$ ) ja teisel juhul on valguse leviku suund risti magneetuvusega ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{x} \perp \mathbf{M}$ ). Esimesel juhul peavad suunadikroismi tekkeks kaduma peegeltasandi (*mirror plane*) ja pöördpeegelduse (*rotary reflection*) sümmeetria-elementid ning kristallil peab olema kiraalne  $n2'2'$  punktirühm või mõni selle alamrühm [27]. Sellisel juhul pole tegemist mitte millegi muuga kui eelmises ala-peatükis kirjeldatud magnetkiraalse suunadikroismiga.

Teisel juhul, kus magneetuvus on risti valguse leviku suunaga, peab  $n$ -järku magneetuvusega paralleelne telg olema paaritut järku, kuna vastasel juhul sisaldaks see sümmeetria teisendust  $2_z$ , mis muudab valguse leviku suuna vastupidiseks. Järelikult võib see pöördtelg olla tahketes kristallides kas esimest või kolmandat järku. Kui  $n_z = 1$ , siis on võimalik ainult  $m_z$  vastavate pöördpeegelduste seas ning üks  $2'_\perp$  telg võib eksisteerida magneetuvusega risti oleval tasandil. Järelikult on esimest järku pöörde korral suurim võimalik sümmeetriarühm  $m'_x 2'_y m_z$ . Kolmandat järku pöörde,  $n_z$  korral on lubatud sümmeetria teisendused  $\bar{3}_z$  ja kolm  $2'_\perp$  telge magneetuvusega risti tasandil. Sellised teisendused annavad punktirühma  $m'_x 2'_y \bar{6}_z$ . Suunadikroism sellistel tingimustel ongi optiline magnetelektriline efekt. Põhjalikum ülevaade suunadikroismiks sobivate ruumirühmade kohta on tehtud Szaller et al. artiklis [28].

## 2 MAGNETELEKTRILINE VASTUVÕTLIKKUS MULTIFERROIDSETES MATERJALIDES

Multiferroidid on materjalid, milles esineb üheaegselt mitu peamist ferroidset korrapärrast - ferroelektrilisus, ferromagnetism, ferroelastsus või ferrotoroidsus (joonis 2.1). Laiemas tähenduses lisatakse sinna loetelusse ka teised ferroidsed korrapärad nagu näiteks antiferromagnetism ja ferrimagnetism. Antud töös käsitletakse kõige populaarsemaid [29], magnetelektrilisi (ME) multiferroide, kus samaaegselt esinevad ferroelektrilisus ja ferromagnetism.

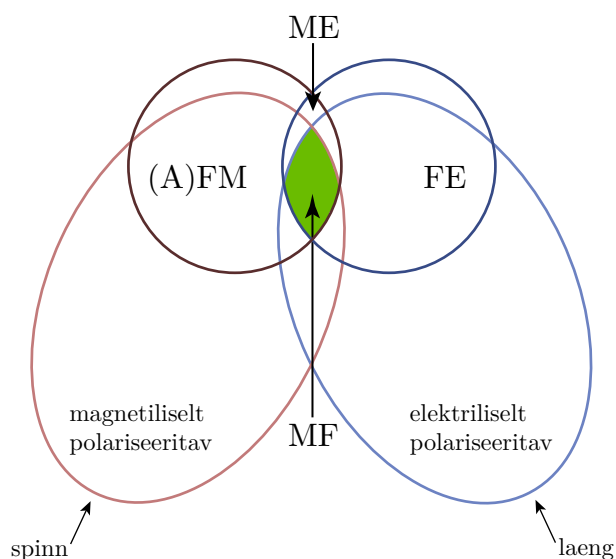


Joonis 2.1: Multiferroidsed korrapärad.  $\mathbf{E}$  on elektriväli,  $\mathbf{P}$  on elektriline polarisatsioon,  $\mathbf{H}$  on magnetväli,  $\mathbf{M}$  on magneetuvus,  $\sigma$  on mehaaniline pinge ja  $\epsilon$  on mehaaniline deformatsioon. Jooniselt on puudu ferrotoroidaalsus

### 2.1 Magnetelektrilised multiferroidid

Ainult väike alamhulk magnetiliselt ja elektriliselt polariseeritavatest materjalidest on ferromagneetilised või ferroelektrilised ning veel vähem materjale omavad

mõlemat korrapära samaaegselt (joonis 2.2). Sellistes materjalides võib, aga ei pruugi, esineda magnetelektriline efekt, mis võimaldab muuta elektrivälja abil magneetuvust ning magnetvälja abil elektrilist polarisatsiooni. ME efekt avab täiesti uue ukse andmetalletustehnoloogias ühendades ferroelektriliste ja magnetakistuse tehnoloogial põhinevate mäluseadmete head küljed: kiire ja väikese voolutarbega kirjutamine ning säilmälu [30, 31]. Selliste rakenduste efektiivsus sõltub elektrilise polarisatsiooni ja magneetuvuse vastasmõju tugevusest.



Joonis 2.2: Multiferroidid (MF) on materjalid, kus esineb nii(anti-) ferromagnetiline (A(FM)) ja ferroelektriline (FE) korrapära samaaegselt. Magnetelektrilised (ME) multiferroidid (jooni-  
sel roheline ala) on veel lisaks magnetiliselt ja elektriliselt polariseeritavad - neis on võimalik elektrivälja abil muuta magneetuvust ja/või magnetvälja abil elektrilist polarisatsiooni

Magnetismi mikroskoopiline päritolu on põhimõtteliselt sama kõikides magnetites: tavaliselt  $d$  või  $f$  kihi lokaliseeritud elektronidel on vastav lokaliseeritud spinn ehk magnetmoment, mille vahelised vahetusvastasmõjud viivad magnetilise korrapärani. Ferroelektrikega on asi keerulisem, kuna sellel on mitu erinevat mikroskoopilist päritolu. Vastavalt sellele on ka multiferroidid jagatud kahte suuremasse gruppi.

Esimest tüüpi multiferroidid on sellised, kus ferroelektrilisusel ja magnetismil on erinev päritolu ja need esinevad üksteisest sõltumatult - seetõttu on ka nende vaheline vastasmõju nõrk. Neis materjalides ilmneb ferroelektrilisus tavaliselt kõrgemal temperatuuril kui magnetism ning spontaanne polarisatsioon  $P$  on üp-

riski suur ( $10 - 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Head näited on  $\text{BiFeO}_3$  ( $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [32] ja  $\text{YMnO}_3$  ( $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [33].

Tunduvalt tugevam vastasmõju esineb magnetiliselt tekitatud multiferroidides ehk teist liiki multiferroidides, kus ferroelektrilisus on põhjustatud magnetismist. Sellepärast on multiferroidne vastasmõju äärmiselt tugev, kuid elektriline polarisatsioon on esimest liiki multiferroididest väiksem:  $\sim 10^{-1} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Esimesed sellised materjalid, perovskiidid  $\text{TbMnO}_3$  [34] ja  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [35], avastati aastal 2003. Paraku toimivad enamik teist liiki multiferroide väga madalatel temperatuuridel, mis teeb nende praktilised rakendused keeruliseks. Seega on tähtis leida selliseid tugeva multiferroidse vastasmõjuga materjale, mis toimiksid ka toatemperatuuril.

## 2.2 Magnelelektriline vastuvõtlikkus

Selles alampeatükis tuletatakse ME summa seadus, mis seob staatilist ( $DC$ ) magnelelektrilist nähtust suunadikroismiga madala energiaga ergastustes. Tuletus põhineb Szaller et al. artiklil [6].

### 2.2.1 Kramers-Kronigi seosed

Kramers-Kronigi seosed (tuntud ka kui Hilberti teisendus) seovad sagedusest sõltuva vastuvõtlikuse reaali- ja imaginaarosad:

$$\begin{aligned}\Re\chi(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \\ \Im\chi(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Re\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega',\end{aligned}\tag{2.1}$$

kus  $\mathcal{P}$  tähistab Cauchy peaväärtust. Paljudel juhtudel saab  $\chi(\omega)$  reaali- või imaginaarosa väärtust eksperimentaalselt mõõta ning Kramers-Kronigi teisenduse abil leitakse kogu kompleksne väärtus (*response function*). Minnes piirile  $\omega \rightarrow 0$ , saab



neid teisendusi lihtsustada kujule:

$$\Re\chi(\omega = 0) \equiv \chi(0) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\Im\chi(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (2.2)$$

$$\Im\chi(\omega = 0) \equiv 0 = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^\infty \frac{\Re\chi(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.3)$$

Valem 2.2 näitab, et staatilise süsteemi käitumine on määratud dünaamilise vastuvõtlikuse poolt ja sagedus parema poole nimetajas näitab madala energiaga ergastuste tähtsat rolli staatilises vastuvõtlikuses.

### 2.3 ME vastuvõtlikkuse seos kompleksse murdumisnäitajaga

Multiferroidides saab elektrilise polarisatsiooni ja magneetuvuse vastasmõju kirjeldada ME vastuvõtlikuse tensorite,  $\chi^{me}(\omega)$  ja  $\chi^{em}(\omega)$ , abil, kus

$$\Delta M_\gamma^\omega = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega) E_\delta^\omega \quad (2.4)$$

on muutuva elektrivälja poolt indutseeritud magneetuvus ja

$$\Delta P_\delta^\gamma = \frac{1}{c} \chi_{\delta\gamma}^{em}(\omega) H_\gamma^\omega \quad (2.5)$$

on muutuva magnetvälja poolt indutseeritud elektriline polarisatsioon.  $\varepsilon_0$  ja  $\mu_0$  on vastavalt vaakumi läbilaskvus ja vastuvõtlikkus,  $c$  on valguse kiirus vaakumis ning  $\gamma$  ja  $\delta$  on Descartes'i koordinaadid. ME vastuvõtlikkuse tensorid on üksteisega seotud ajainversiooni  $\{\dots\}'$  kaudu:

$$\{\chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega)\}' = \chi_{\delta\gamma}^{em}(\omega). \quad (2.6)$$

Kuigi staatiline ME vastuvõtlikkus  $\chi_{\gamma\delta}^{me}(0)$  on alati antisümmeetriline ajainversiooni suhtes, ei kehti see dünaamilise ME efekti korral.  $\chi_{\gamma\gamma}^{me}(\omega \neq 0)$  tensori ajainversiooni korral muutumatuks jäävad diagonaalelemendid põhjustavad kiraalsetes materjalides optilist aktiivsust [12].

Suunadikroism esineb ruumi- ja ajainversioonisümmeetriata materjalides, kui sel-

le murdumisnäitaja sisaldab magnetelektrilise vastuvõtlikuse ajainversiooni korral muutuvat osa. Paraku on selliste materjalide madala sümmeetria tõttu nende täpse murdumisnäitaja võrrandi tuletamine keeruline. Kuid kui mõõta piisavalt õhukese kristalli transmissiooni lineaarselt polariseeritud valgusega, siis valguse polarisatsioon jääb peaaegu muutumatuks ja murdumisnäitaja võtab kuju [36]:

$$N^\pm(\omega) \approx \sqrt{\varepsilon_{\delta\delta}(\omega)\mu_{\gamma\gamma}(\omega)} \pm \frac{1}{2} [\chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega) - \{\chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega)\}'], \quad (2.7)$$

kus  $N^\pm$  on vastassuundades liikuvate ( $\pm\mathbf{k}$ ) kiirte murdumisnäitajad.  $\delta$  ja  $\gamma$  koordinaadid on paralleelsed vastavalt EM kiirguse elektrivälja ( $\mathbf{E}^\omega$ ) ja magnetvälja ( $\mathbf{H}^\omega$ ) suundadega.  $\varepsilon_{\delta\delta}(\omega)$  ja  $\mu_{\gamma\gamma}(\omega)$  on dielektrilise ja magnetilise läbitavuse tensorite diagonaalelemendid.

Neeldumiskoeffitsent  $\alpha$  avaldub kujul

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \Im N, \quad (2.8)$$

kus  $\omega$  on EM-kiirguse võnkesagedus,  $\Im N$  on murdumisnäitaja imaginaaros ja  $c$  on valguse kiirus.  $N^+$  ja  $N^-$  imaginaarosade erinevus valemis 2.7 põhjustab vastassuunas levivate kiirte neeldumiskoeffitsentide muutuse ehk suunadikroismi:

$$\Delta\alpha(\omega) = \alpha_+(\omega) - \alpha_-(\omega) = \frac{2\omega}{c} \Im [\chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega) - \{\chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega)\}']. \quad (2.9)$$

See seos suunadikroismi  $\Delta\alpha$  ja ME vastuvõtlikuste vahel kehtib alati, kui kehtib võrrand 2.7.

### 2.3.1 Magnetelektrilise summa seaduse leidmine Kubo valemiga

Kvantsüsteemi lineaarset reaktsiooni välisele ergastusele kirjeldab Kubo valem. Sagedusest sõltuv ME vastuvõtlikuse tensor lõplikul temperatuuril on

$$\chi_{\gamma\delta}^{me}(z) = -\frac{V_c}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_n} - e^{-\beta\hbar\omega_m}}{\sum_i e^{-\beta\hbar\omega_i}} \times \frac{\langle n|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|n\rangle}{z - \omega_m + \omega_n}, \quad (2.10)$$

kus  $z = \omega + i\varepsilon$  ja  $\varepsilon \rightarrow 0_+$ .  $M_\gamma$  ja  $P_\delta$  on vastavalt magnetilise ja elektrilise dipooli tihedused.  $|m\rangle$  ja  $|n\rangle$  on süsteemi omaväärtused energiatega  $\hbar\omega_m$  ja  $\hbar\omega_n$ ,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ja  $V_c$  on ühikraku ruumala. Nulltemperatuuril jääb asustatuks ainult põhiolek

ning kasutades seost

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\varepsilon} \equiv \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad (2.11)$$

saame eraldada  $\chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega)$  reaali- ja imaginaarosa:

$$\begin{aligned} \Re \chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega) = & -\frac{V_c}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sum_m \left\{ \mathcal{P} \frac{2\omega_m \Re(\langle 0|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|0\rangle)}{\omega^2 - \omega_m^2} + \right. \\ & \left. + \pi \Im(\langle 0|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|0\rangle) [\delta(\omega - \omega_m) - \delta(\omega + \omega_m)] \right\} \quad (2.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Im \chi_{\gamma\delta}^{me}(\omega) = & -\frac{V_c}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sum_m \left\{ \mathcal{P} \frac{2\omega \Im(\langle 0|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|0\rangle)}{\omega^2 - \omega_m^2} - \right. \\ & \left. - \pi \Re(\langle 0|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|0\rangle) [\delta(\omega - \omega_m) - \delta(\omega + \omega_m)] \right\} \quad (2.13) \end{aligned}$$

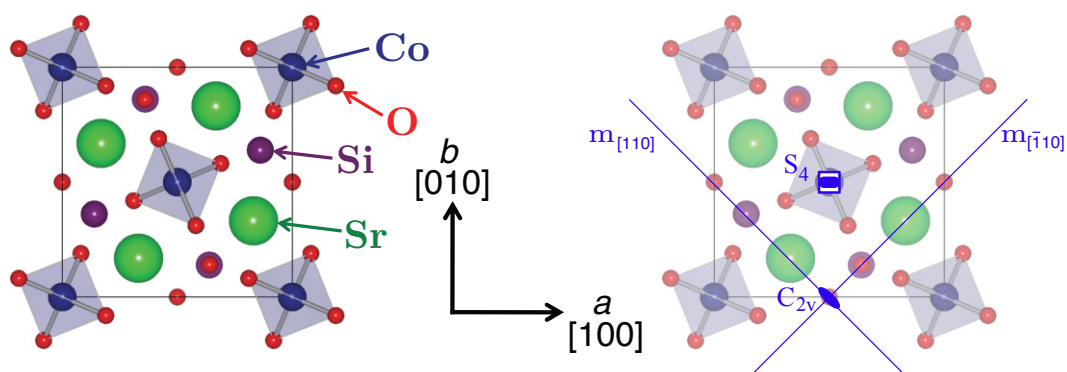
Sellise tulemuse saab ka teist järku häiritusteooriast [12]. Valemist 2.12 on näha, et imaginaarne osa ei põhjusta staatilist ME vastuvõtlikkust. Valemi 2.9 abil saab kirja panna ME summa reegli kujul:

$$\begin{aligned} \chi_{\gamma\delta}^{me}(0) &= \frac{2V_c}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sum_m \frac{\Re(\langle 0|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|0\rangle)}{\omega_m} = \\ &= \frac{2V_c}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sum_m \Re(\langle 0|M_\gamma|m\rangle\langle m|P_\delta|0\rangle) \times \int_0^\infty \frac{\delta(\omega - \omega_m) - \delta(\omega + \omega_m)}{\omega} d\omega = \\ &= \frac{c}{2\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\omega)}{\omega^2} d\omega. \quad (2.14) \end{aligned}$$

Selles tuletuses kasutati valemid 2.12 ja 2.13 ning  $\int_0^\infty \frac{\delta(\omega + \omega_m)}{\omega} d\omega = 0$  ja  $\mathcal{P} \int_0^\infty \frac{1}{\omega^2 - \omega_m^2} d\omega = 0$ . Valem 2.14 ongi magnetelektrilise summa reegel.

### 3 MULTIFERROIDNE KRISTALL $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  (SCSO) on hantelsilikaatide rühma kuuluv  $P\bar{4}2_1m$  ruumirühmaga teist liiki multiferroid. Kristallstruktuuris on  $\text{CoO}_4$  ja  $\text{SiO}_4$  tetraeedrid nurkapidi ühendatud moodustades kahedimensionaalsed kihid  $ab$  tasandil, mille vahel on strontsiumi kihid (vt. joonis 3.1).

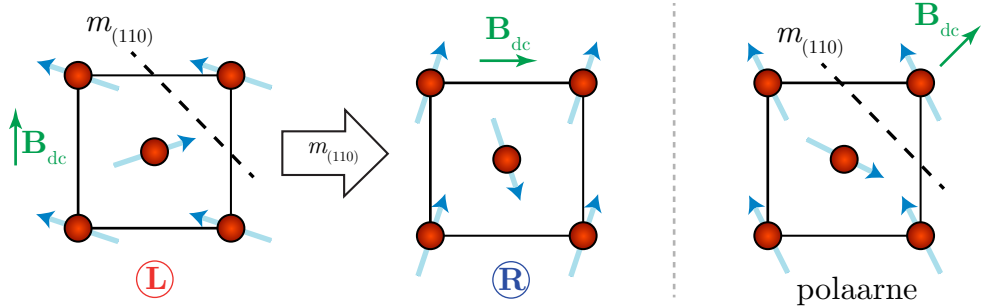


Joonis 3.1: Vasakul  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  ühikraku projektsioon  $ab$  tasandile [7].  $\text{CoO}_4$  ja  $\text{SiO}_4$  tetraeedrid moodustavad ühe tasandi ja Sr aatomid moodustavad teise tasandi. Paremal on näidatud kristalli sümetrieisendused: peegeltasandid  $m_{[110]}$  ja  $m_{[\bar{1}10]}$ , pöördpeegeldus (*improper rotation*)  $S_4$  ning pööre  $C_{2v}$

#### 3.1 Magnetiline struktuur

SCSO koobalti ioonidel on spinn  $3/2$ , mis allpool Néeli temperatuuri, 7 K, korrastuvad antiferromagnetiliselt (001) ehk kerges tasandis (*easy plane*). Kesksümmeetriata SCSO kristallstruktuur muutub kiraalseks, kui välist magnetvälja rakendada  $[100]$  või  $[010]$  suunas. Enantiomeere saab vahetada pöörates magnetvälja  $90^\circ$   $ab$  tasandil, mis vastab peegeldusele  $m_{(110)}$ . Kui magnetvälja rakendada  $[110]$  suunas, siis muutub kristall polaarseks ja suunadikroismi ei esine. Kiraalsus kaob, kuna

magnetväljaga risti olev  $m_{(110)}$  peegeldus teisendab kristalli iseendaks - järelikult on kristall ühesugune mõlemas suunas liikuva EM kiire jaoks.



Joonis 3.2: Magnetvälja rakendamisel kerges tasandis (001) tekib spinnidel magnetväljasuuna-line komponent. Kui magnetväli on kristalli [100] või [010] telje suunaline, siis rikub spinnide kallutatud AFM korrapära kõik peegeltasandi sümmeetriad ning seetõttu on kristall vastavalt kas 22'2' või 2'22' sümmeetriaga. Pöörates magnetvälja [100] suunast [010] suunda saab vahetada vasak- ja paremakäelise enantiomeeri vahel. See 90° pööre on võrdne peegeldusega kriipsjoonega tähistatud tasandilt  $m_{(110)}$ . Kui magnetväli on (110) tasandis, siis  $m_{(110)}$  peegeldus muudab kristalli iseendaks ja seega pole kristall enam kiraalne. Joonis tehtud Bordacs et al. artikli põhjal [4].

Magnetilist põhiolekut välises magnetväljas kirjeldab järgnev Hamiltoniaan:

$$\mathcal{H} = \sum_{n.n.} \{J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - D_{ij}^z(S_i^x S_j^y - S_i^y S_j^x)\} + \sum \{\Lambda(S_i^z)^2 - g\mu_B \mathbf{B}_{dc} \cdot \mathbf{S}_i\}, \quad (3.1)$$

kus  $J$  on isotroopne spinni vahetusmõju,  $D_{ij}^z$  on Dzyaloshinsky-Moriya vastasmõju ja  $\Lambda$  vastab ühe iooni spinni anisotroopiale [4].

### 3.2 Magnetelektriline vastasmõju SCSO kristallis

Magnetvälja puudumisel SCSOs elektrilist polarisatsiooni ei eksisteeri [7]. Allpool Néeli temperatuuri, 7 K, tekib elektriline polarisatsioon piki c-telge, kui magnetvälja rakendada [110] suunas. Polariseerimine muudab märki, kui magnetvälja rakendada  $[1\bar{1}0]$  suunas, ning polarisatsioon kaob ära, kui magnetväli on [100] suunas [37]. Polariseerimise märgi muutumist kristalli 90° pöördel saab seletada spinnist sõltuva hübriidiseerimisega magnetilise iooni  $d$  orbitaali ja ligandi iooni  $p$  orbitaali vahel.  $p - d$  hübriidiseerimisemehhanismi järgi on indutseeritud polari-

satsioon

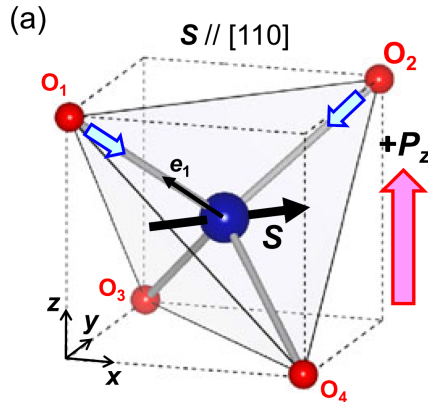
$$\mathbf{P} \propto \sum_i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_i)^2 \mathbf{e}_i, \quad (3.2)$$

kus  $\mathbf{S}$  tähistab magnetilise iooni spinni ja  $\mathbf{e}_i$  on magnetilist iooni ja  $i$ -ndat ligandi iooni ühendav vektor. Sellest võrrandist järeldub, et orbitaalne hübridisatsioon sõltub nii spinni suunast kui ka ligandi iooni asukohast. SCSO kristallstruktuuris on magnetiline koobalti ion ümberbitsetud nelja hapniku poolt, mis moodustavad tetraeedri nagu näha joonisel 3.3. Kui koobalti spinnmoment on paralleelne ülemiste hapnike vahelise sidemega  $O_1$ - $O_2$  ehk  $[110]$  suunaline, siis  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_3$  ning  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_4$  väärtus on null, kuid  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_1$  ja  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_2$  on lõplike väärtustega. Seega ei ole ülemiste ja alumiste hapnike sidemete hübridisatsioon võrdeline ning tekib  $z$ -teljeline elektriline polarisatsioon

$$P \propto \sin 2\phi, \quad (3.3)$$

kus  $\phi$  on spinni asimuut.

Võrrandist 3.3 on näha, et  $z$ -teljeline indutseeritud polarisatsioon muudab oma märki, kui magnetvälja pöörata  $90^\circ$   $xy$ -tasandis. See tähendab, et hübridisatsiooni saab kontrollida magnetvälja abil [8].  $p-d$  hübridisatsioon on huvitav sellepöolest, et indutseeritud polarisatsioon on naaberspinnide suhtes sõltumatu ja seega on võimalik magnetelektrilise efekti olemasolu paramagnetilises faasis. Praktiliste rakenduste mõttes on magnetkorrapärata multiferroidsus tähtis, kuna see lubaks realiseerida magnetelektrilist efekti ka toatemperatuuril.



Joonis 3.3:  $P$ - $d$  hübridisatsiooni tõttu esinev elektriline polarisatsioon  $\text{CoO}_4$  tetraeedris. Koobalti spinnmoment  $\mathbf{S}$  on paralleelne  $[110]$  suunaga,  $\mathbf{e}_i$  on koobalti iooni ja  $i$ -ndat ligandi iooni ühendav vektor [8]

Elektriline polarisatsioon on põhjustatud  $\text{CoO}_4$  tetraeedri metall-ligandi hübridi-

satsiooni mehhanismist

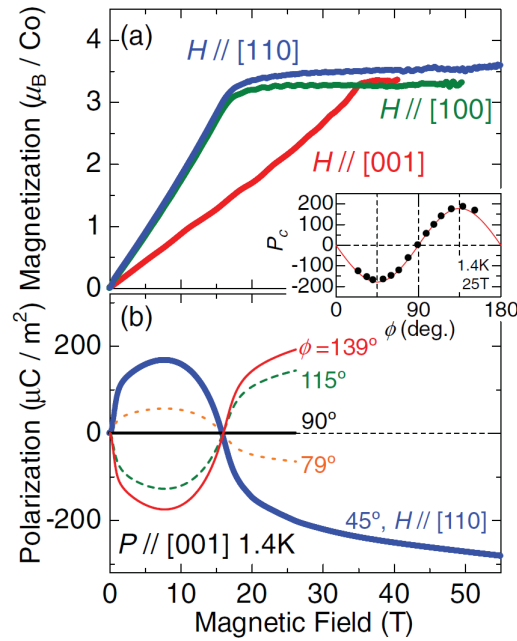
$$\mathbf{p}_i = \begin{pmatrix} -K [\cos(2\kappa_i)(S_i^z S_i^x + S_i^x S_i^z) + \sin(2\kappa_i)(S_i^y S_i^z + S_i^z S_i^y)] \\ K [\cos(2\kappa_i)(S_i^y S_i^z + S_i^z S_i^y) + \sin(2\kappa_i)(S_i^z S_i^x + S_i^x S_i^z)] \\ K [\cos(2\kappa_i)\{(S_i^y)^2 - (S_i^x)^2\} - \sin(2\kappa_i)(S_i^x S_i^y + S_i^y S_i^x)] \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

kus  $\mathbf{p}_i$  on  $i$ -nda  $\text{CoO}_4$  tetraeedri elektriline polarisatsioon ja  $K$  on magnetelektrilise vastasmõju konstant [4].

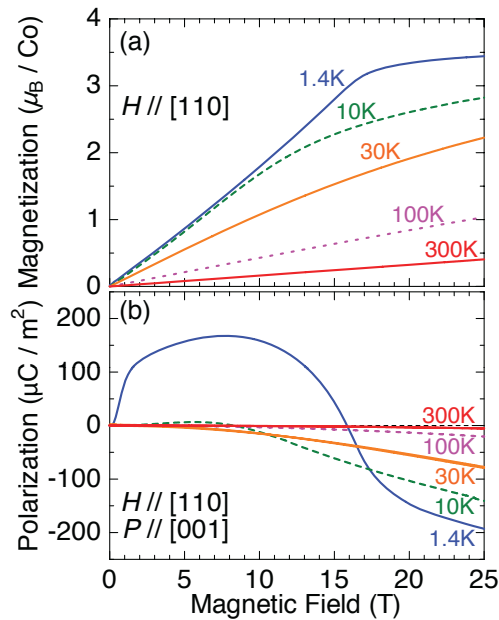
### 3.3 Eelnevad mõõtmised

Joonisel 3.4(a) on Akaki et al. poolt mõõdetud  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  magneetuvuse magnetväljasõltuvus temperatuuril 1,4 K. Küllastusväli on 17 T, kui magnetvälja rakendada [001] teljega risti, ning 35 T, kui magnetväli on [001] ehk raske telje (*hard axis*) suunaline. Joonisel 3.4(b) on polarisatsiooni  $c$ -telje suunaline magnetväljasõltuvus. [110] suunalise magnetvälja korral suureneb elektriline polarisatsioon kiirelt kuni 8 teslani ning hakkab seejärel langema, vahetades märki 16 T juures. Indutseeritud polarisatsioon eksisteerib ka 25 T juures, kus kõik Co spinnid on pööratud magnetvälja suunda (vt. joonis 3.4(a)) [7].

Joonisel 3.5 on toodud magneetuvus [110] suunas ja elektriline polarisatsioon  $c$ -telje suunas  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  kristallis erinevatel temperatuuril. Temperatuuril 1,4 K on polarisatsioonikõveral 10 T juures selgelt näha suur positiivne polarisatsioon ning märgimuutus 16 T juures. Seda seletab  $p-d$  hübridisatsiooni mudel ja magnetvälja mõju antiferromagnetiliselt korrastatud spinnidele [38]. 10 K juures on positiivne polarisatsioon juba peaaegu olematu, kuid indutseeritud polarisatsioon üle 20 T magnetväljas on jälle võrreldav 10 K polarisatsiooniga. Seega on arvestatav osa elektrilisest polarisatsioonist põhjustatud ühtlasest magnetilisest momentist sõltumata antiferromagnetilisest spinnikorrastatusest [8]. Isegi 300 K peal on küll väike, aga ikkagi lõplik elektriline polarisatsioon. Seega on magnetvälja poolt indutseeritud elektrilist polarisatsiooni olemas ka kõrgematel temperatuuridel, kus magnetiline korrastatus puudub.



Joonis 3.4:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$   $c$ -telje suunalise (a) magnetisatsiooni ja (b) elektrilise polarisatsiooni magnetväljasõltuvus temperatuuril 1,4 K.  $\phi$  on defineeritud kui  $[100]$  suuna ja magnetvälja suuna vahelise nurgana. Väiksel joonisel paremas servas on elektrilise polarisatsiooni sõltuvus nurgast  $\phi$  temperatuuril 1,4 K magnetväljas 25 T [7]. Magnetvälja pööramisel  $ab$  tasandis tekib sinusoidaalne  $P_c$  modulatsioon



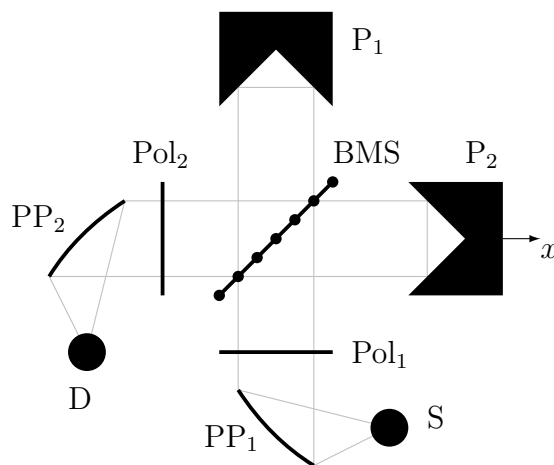
Joonis 3.5: (a) Magneetuvus  $[110]$  suunas ja (b) elektriline polarisatsioon  $c$ -telje suunas erinevatel temperatuuridel [7]



## 4 MÕÕTMISTEHNIIKA JA -METOODIKA

Käesolevas töös kasutati  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  madalatemperatuursete magnetergastuste uurimiseks terahertsspektroskoopiat. Mõõtmised sooritati Tallinnas TeslaFIR spektromeetriga, mis koosneb ülijuhtivast 17 T magnetist, interferomeetrist SPS-200 ning  $^4\text{He}$  krüostaadist. TeslaFIR skeem asub lisas B. Antud töös mõõdetud kristall kasvatati tsoonsulatamise (*floating zone*) meetodil Jaapanis.

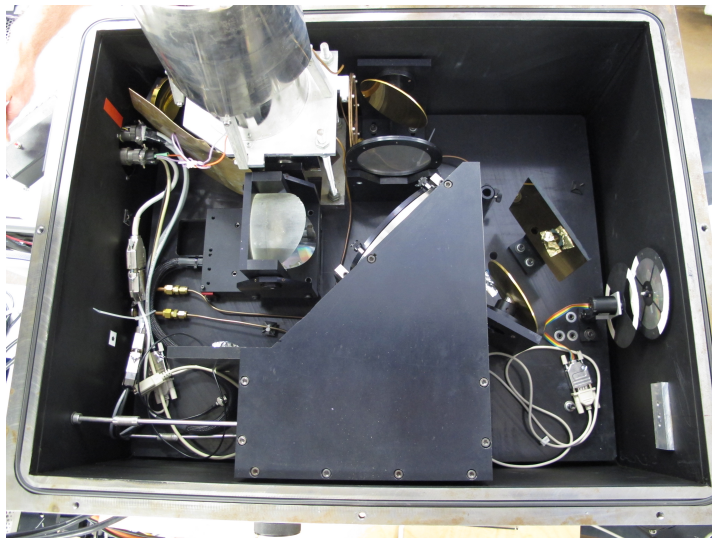
### 4.1 Interferomeeter



Joonis 4.1: Martin-Pupletti interferomeeter. S – kiirgusallikas, D – detektor,  $P_1$  – paigalolev peegel,  $P_2$  – liigutatav peegel, BMS – kiirtejaagaja,  $\text{Pol}_1$  ja  $\text{Pol}_2$  – polarisaatorid,  $\text{PP}_1$  ja  $\text{PP}_2$  – paraboolsed peeglid [39]

Antud töös kasutati Sciencetech Inc. Martin Pupletti interferomeetrit (joonis 4.1) SPS200. Martin-Pupletti interferomeetri erinevus Michelsoni interferomeetriga on kiirtejaajas ja peeglites. Esimesel neist on polariseeriv kiirtejaagaja, kuid viimasel

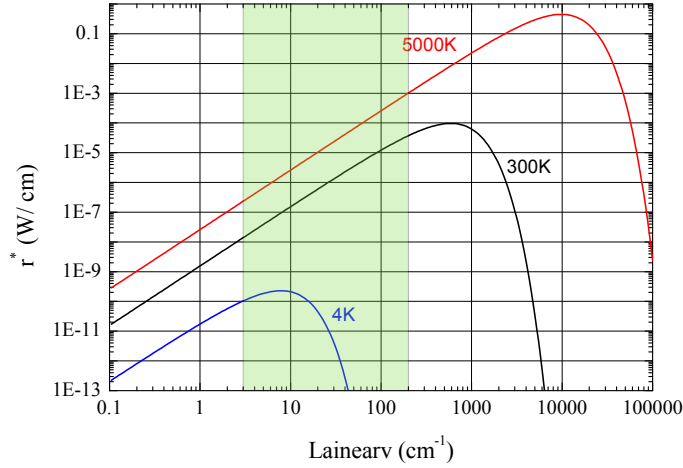
on dielektriline kiirtejagaja. Martin-Pupletti interferomeeter kasutab katuspeegleid, aga Michelsoni interferomeetris on tasapeeglid.



Joonis 4.2: Interferomeeter SPS200. Üleval vasakul on silindriline ekraan valgusallika ümber. Pildi keskel on kullatud peeglid, kiirtejagaja ja liigutatav peegel. Paremas servas on väljundpolarisaator ja interferomeetri väljund

Vajalik terahertsikiirus saadakse elavhõbedalambi kvartskesta ja elavhõbedaurude musta keha kiirgusest (5000 K), kust ebavajalikud sagedused filtreeritakse välja (joonis 4.3). Madalpääsfiltrina on valgusallika ette paigutatud must polüetüleenkile. Koondavad teljevälised paraboolpeeglid on kullatud, et vähendada kadusid madalasageduslikus spektripiirkonnas.

Polarisaatorina on kasutusel fotolitograafiliselt aluminiseeritud polüetüleentereftalaadist (mylari) kilele valmistatud alumiiniumist traatvõre, mille ribade paksus on  $0,4\ \mu\text{m}$ , laius on  $2\ \mu\text{m}$  ning traatidevaheline kaugus on  $4\ \mu\text{m}$ . Mylari kile paksus on  $12\ \mu\text{m}$ . Elektromagnetlained, mille elektriväljakomponent on paralleelne polarisaatori traatidega, indutseerivad elektronide liikumist traatides. Elektronid saavad selles suunas vabalt liikuda ning seetõttu käitub polarisaator analoogselt metallipinnaga valgust tagasi peegeldades. Elektromagnetlainete puhul, mille elektriväljakomponent on risti traatidega, ei saa elektronid liikuda traadi paksusest rohkem ja seega kiirgus läbib polarisaatori. Kuna elektrivälja komponendid, mis on traatidega paralleelsed, peegelduvad, siis polarisaatori läbinud kiirguse elektrivälja komponent on ainult risti traatvõrega ja kiirgus seega lineaarselt polariseeritud.



Joonis 4.3: Musta keha kiirgus erinevatel temperatuuridel. Vajalik terahertsikiirgus saadakse elavhõbedaaaurude ja kvatskesta musta keha kiirgusest (punane joon). Rohelise alaga on tähistatud mõõdetav sagedusvahemik

Spektrid arvutati LabVIEW keskkonnas kirjutatud tarkvaraga SPS. Suhtelise neeldumise mõõtmiseks oli tarvis mõõta neeldumist nullväljas ning magnetväljas. Kõigepealt leiti absoluutse läbilaskvuse spektrid, jagades objektist läbi tulnud valguse intensiivsust  $I_t(\omega)$  ilma objektita valguse intensiivsusega  $I_0(t)$ :

$$T(\omega) = \frac{I_t(\omega)}{I_0(\omega)}. \quad (4.1)$$

Läbilaskvuse mõõtmistest saab arvutada neeldumisspektrid järgmiselt:

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{d} \ln Ts, \quad (4.2)$$

kus  $d$  on objekti paksus ning  $s$  on objekti augu ja tühja augu pindalade suhe  $s = \frac{A_{obj}}{A_0}$ . Suhteliste spektrite eeliseks absoluutse spektriga võrreldes on objekti geomeetria põhjustatud valguse hajumise, peegeldumise ja interferentsinähtuste väljajäämine. Neeldumisspektritest suhtelise neeldumisspektri saamiseks tuleb kasutada valemit

$$\alpha(B_0) - \alpha(0T) = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{I(B_0)}{I(0T)} \right], \quad (4.3)$$

kus  $B_0$  on väline magnetväli,  $d$  on kristalli paksus,  $I(B_0)$  ja  $I(0T)$  on objekti läbinud valguse intensiivsused vastavalt magnetväljas  $B_0$  ja 0 T. [40]

## 4.2 Krüostaat

Pärast interferomeetri läbimist fokuseeritakse kaug-infrapuna kiirgus krüostaadi valgustorusse. Seal jõuab valgus kõigepealt samm-mootoriga pööratava polariisaatorini ning seejärel objektihooldjani, mis mahutab kuus objekti, millest üks on võrdlusobjektina kasutatav tühi auk. See on vajalik selleks, et mõõtmistulemustest välja arvata kiirtekäigu poolt tekitatud neeldumine. Uuritavat objekti läbinud valgusest filtreeritakse välja mittevajalik lühemalaineline kiirgus, mis asjata soojendaks bolomeetrit. Seejärel siseneb kiirtejagas kaheks jagatud valgus detektorikambrisse, kus on kaks tundlikku bolomeetrit temperatuuril 0,3 K. Bolomeetri signaalid võimendatakse ja seejärel digitaliseeritakse.

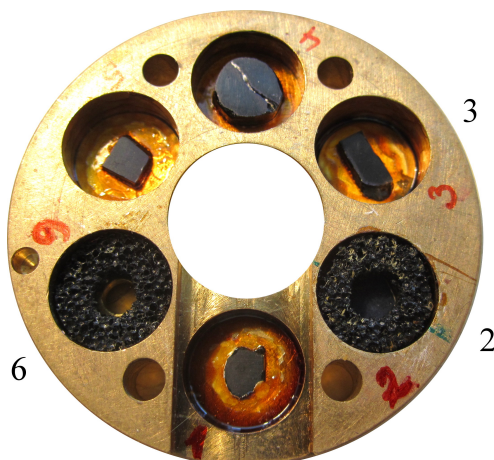
Mõõtmisel kasutatud 17 T magnetil on sisemine läbimõõt 52,4 mm. Suurima magnetvälja saamiseks peab magnetpooli läbima voolutugevus 120 A temperatuuril 2,1 K. Peamine silindriline heeliumivann on diameetriga 300 mm, et mahutada ülijuhuvat magnetit ning 40 liitrit vedelat heeliumit. Heeliumivanni ümber on vedela lämmastiku temperatuuril kiirguskaitse.

Magneti ning filtrihoidja all asub detektorikamber, mida jahutab kinnise tsükliga  $^3\text{He}$  krüostaat, mis koosneb kolmest põhilisest osast:  $^3\text{He}$  reservuaar, adsorber ja  $^3\text{He}$  pott. Krüostaadil on kaks töörežiimi. Kondenseerimisrežiimis regenereeritakse adsorberi sütt, soojendades seda ahju abil 70 kelvinini. Vabanenud  $^3\text{He}$  kondenseerub 1,6 K jahuti peal ning tilgub  $^3\text{He}$  potti. Kui kogu  $^3\text{He}$  on veeldatud, siis jahutatakse adsorber tagasi 4,2 K peale. Jahutusrežiimis pumbatakse adsorberpumbaga  $^3\text{He}$  piisavalt madalale rõhule, et saavutada temperatuur 0,3 K. See režiim kestab umbes 14-18 tundi kuni kogu  $^3\text{He}$  on adsorberile kondenseerunud. Uuesti jahutamiseks tuleb enne läbida kondenseerimisrežiim, mis kestab orienteeruvalt ühe tunni.

Sellise seadistusega on võimalik mõõta vahemikus  $2\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  resolutsiooniga kuni  $0,12\text{ cm}^{-1}$ . Mõõdetava objekti temperatuuri saab muuta vahemikus 2-200 K ning magnetvälja 0-17 T. Lisaks on võimalik katse ajal muuta valguse polarisatsiooni. Optilise läbilaskvuse mõõtmist on võimalik teostada nii Voigti kui ka Faraday konfiguratsioonis. Kõik katse parameetrid nagu temperatuur, polarisatsioon, magnetväli ja objekti- ning filtriratta positsioon on arvuti poolt kontrollitavad.

## 5 MÕÕTMISED

Mõõtmised sooritati peatükis 4 kirjeldud seadmetega KBFIs.  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  spinner-gastused mõõdeti THz piirkonnas temperatuurivahemikus 3 kuni 100 K ja magnetväljades kuni  $\pm 17$  T. Seadme TeslaFIR objektioidja on välja toodud joonisel 5.1, kus objektid 2 ja 3 on  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  kristallid ja objekt 6 on referentsauk. Kuna objektide vahetamiseks on vajalik kulukas ja ajamahukas krüostaadi ülessoojendamine ja pärast uuesti mahajahutamine, siis on ka katses täidetud kõik objektiratta positsioonid.



Joonis 5.1: Filtriratas. Objektid 2 ja 3 on  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  #S1 P2 ja #S1 P6B. Positsioon 6 on tühi auk referentsmõõtmisteks. Kristallide pindala on 2,13 korda väiksem referentsaugust. Positsiooni 2 ümber on näha keskavaga Eccosorb® mikrolaine neelaja, mida kasutatakse peegelduste vältimiseks. Katse ajaks paigaldati see ka teiste objektide ümber. Magnetväli oli paberi normaali sihiline

Tabel 5.1:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  objektide põhilised parameetrid

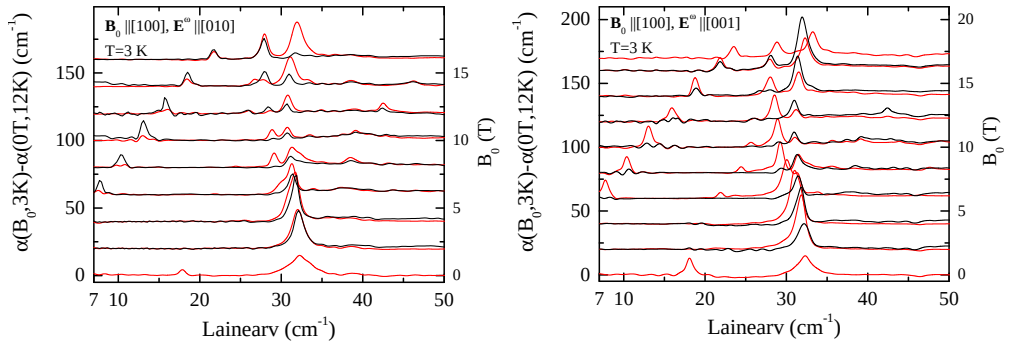
| #       | Positsioon | Pindala, $\text{mm}^2$ | Paksus, cm | <b>B</b> suund |
|---------|------------|------------------------|------------|----------------|
| #S1 P2  | 2          | 15                     | 0,08       | [100]          |
| #S1 P6B | 3          | 15                     | 0,09       | [110]          |

Antud katses olid objektid paigaldatud Faraday asetuses, s.t. magnetväli ja valguse leviku suund olid paralleelsed. Inversiooni saavutamiseks vahetati magnetvälja suund vastupidiseks. Magnetkiraalse suunadikroismi olemasolu uuriti  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  katseobjekti kahes olekus (s.t. väline magnetväli oli  $[100]$  või  $[110]$  suunaline) magnetvälja sihilise valguse leviku suunaga. Magnetvälja rakendamisel  $[110]$  suunal kiraalsust ei teki. Tõepoolest, katse objektiga 3 näitas, et neeldumine on sama nii positiivses kui ka negatiivses magnetväljas. Kuna käesolev töö keskendub kiraalsele  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ -le, siis võib polaarse kristalli kohta täiendavat informatsiooni saada Kézsmárki et al. artiklist [41]. Järgnevalt vaadatakse ainult kiraalsest kristalli.

## 5.1 Suunadikroism $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ -s

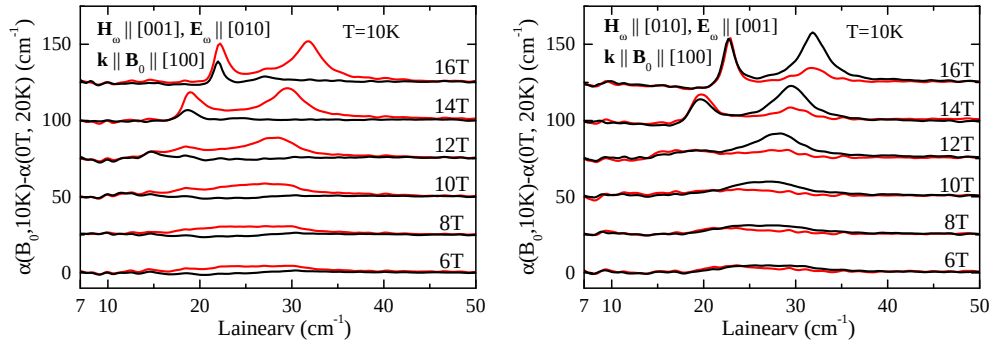
Mõõtmistel saadud andmetest arvutati suhteline neeldumisspekter valemi (4.3) abil ja koostati nii magnetvälja- kui ka temperatuurisõltuvuse graafikud.

Spektrid allpool Néeli temperatuuri (joonis 5.2) on sarnased palju uuritud  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  spektritele [4]. Magnetkiraalne suunadikroism on küllaltki suur nii Goldstone'i moodi (vasakpoolne neeldumisjoon) kui ka kõrgema sagedusega haru jaoks  $\sim 33\text{ cm}^{-1}$  piirkonnas asuval resonantsil. Need on kirjanduses juba lahti seletatud [4] ja siinkohal neid põhjalikumalt ei analüüsita.

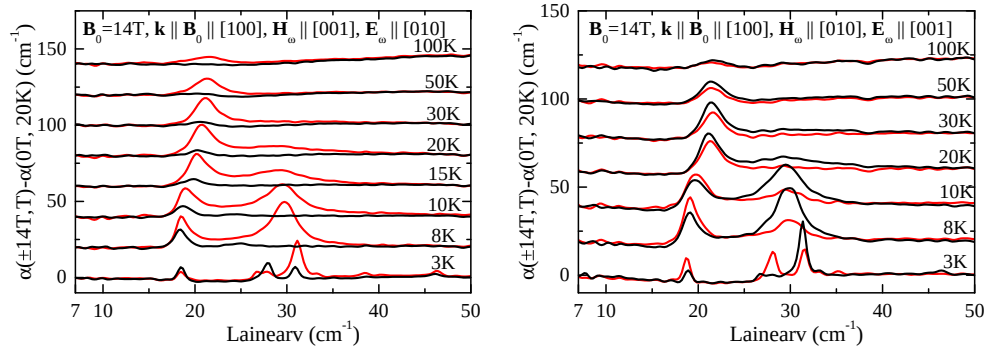


Joonis 5.2:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  suunadikroismi magnetväljasõltuvused temperatuuril 3 K, kus magnetväli  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [100]$ . Vasakpoolsel joonisel on EM-laine polarisatsioon  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  ja parempoolisel  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Võrreldes magnetväljasuunalisi  $\mathbf{k} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$  (punane) ja vastassuunalisi  $\mathbf{k} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$  (must) spektreid on näha, et THz valguse neeldumine sõltub magnetvälja suunast. Joonised on välja toodud suuremalt lisas A leheküljel 44

Käesoleva töö raames on huvitavamad need spektrid, mis on mõõdetud Néeli temperatuurist kõrgemal, kuna ootamatult esines suunadikroismi nähtus ka seal. Joonisel 5.3 on toodud välja magnetväljasõltuvus temperatuuril 10 K ja joonisel 5.4 on temperatuurisõltuvus 14 T magnetväljas. Mõlemal joonisel on vastassuunaliste THz kiirte neeldumise erinevus,  $\Delta\alpha$ , küllaltki märgatav.  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  polarisatsiooni korral puudub neeldumine peaaegu täielikult, kui  $\mathbf{k} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$ . See tähendab, et kristall muutub ühelt poolt vaadates läbipaistvaks, kuid teiselt poolt vaadates on neeldumine üpriski suur.



Joonis 5.3:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  suunadikroismi magnetväljasõltuvused temperatuuril 10 K, kus magnetväli  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [100]$ . Vasakpoolsel joonisel on EM-laine polarisatsioon  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  ja parempoolsel  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Võrreldes magnetväljasuunalisi  $\mathbf{k} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$  (punane) ja vastassuunalisi  $\mathbf{k} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$  (must) spektreid on näha, et THz valguse neeldumine sõltub magnetvälja suunast. Joonised on välja toodud suuremalt lisas A leheküljel 45



Joonis 5.4:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  suunadikroismi temperatuurisõltuvus 14 T magnetväljas, kus magnetväli  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [100]$ . Vasakpoolsel joonisel on EM-laine polarisatsioon  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  ja parempoolsel  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Võrreldes magnetväljasuunalisi  $\mathbf{k} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$  (punane) ja vastassuunalisi  $\mathbf{k} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$  (must) spektreid on näha, et THz valguse neeldumine sõltub magnetvälja suunast. Joonised on välja toodud suuremalt lisas A leheküljel 46

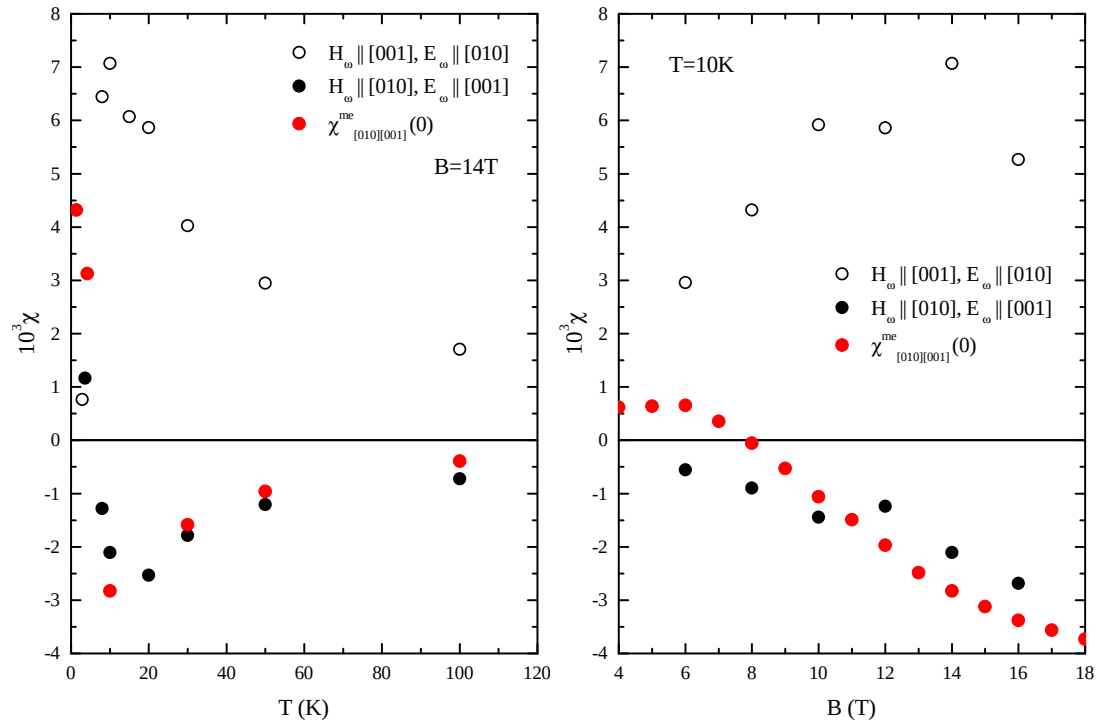
## 5.2 Staatileine magnetelektriline vastuvõtlikus $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ -s

Lisaks suunadikroismi spektritele arvutati ka staatilised ME vastuvõtlikuse väärtused kasutades ME summa reeglit 2.14 (lk. 19). Integreerimispiirkonnaks valiti  $10 \geq \omega \geq 50 \text{ cm}^{-1}$ . Nende põhjal on tehtud joonis 5.5, kus on näha nii ME vastuvõtlikuse temperatuuri- kui ka magnetvälja sõltuvused. Mustad ja valged ringid on Tallinnas sooritatud mõõtmiste põhjal arvutatud, punased ringid on Akaki et al. artikli põhjal [7] (vt. joonis 3.5) arvutatud ME vastuvõtlikkus, kus  $\chi_{[010][001]}^{me}$  väärtused on saadud valemiga:

$$\chi_{[010][001]}^{me} = \chi_{[001][010]}^{em} = c \frac{\partial P_{[001]}}{\partial H_{[010]}}. \quad (5.1)$$

Paraku on Akaki et al. artikli põhjal võimalik leida vastuvõtlikkus ainult ühe polarisatsiooni kohta,  $\mathbf{H}_\omega \parallel [010]$ ,  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Temperatuurisõltuvuse graafikul lähevad Jaapanis mõõdetu põhjal arvutatud ja Tallinnas mõõdetu põhjal leitud staatilised ME vastuvõtlikused väga hästi kokku. Magnetväljasõltuvuse graafikul on aga näha väikest erinevust. Nimelt muudab Akaki et al. artikli põhjal saadud vastuvõtlikkus märki 8 Tesla juures, kuid Tallinnas mõõdetud andmed sellega kokku ei lähe.





Joonis 5.5:  $\frac{1}{2\pi} \int_0^{50} \Delta\alpha_{\gamma,\delta}(\omega) \omega^{-2} d\omega$  integraali temperatuurisõltuvus 14 T magnetväljas (vasakul) ja magnetvälja sõltuvus 10 K temperatuuril (paremal), kus suunadikroismi spektri amplituudi ühik  $\Delta\alpha_{\gamma,\delta}(\omega)$  on  $\text{cm}^{-1}$ . See integraal on võrdeline staatilise ME vastuvõtlikkusega  $\chi_{\gamma\delta}^{me}(0)$  [6]. Magnetvälja suund on  $\mathbf{B} \parallel [100]$ . Seest tühjad sümbolid tähistavad  $\chi_{[001][010]}^{me}(0)$  ja seest mustad sümbolid on  $\chi_{[010][001]}^{me}(0)$ . Punased sümbolid tähistavad Akaki et al. artikli põhjal arvutatud staatilist ME vastuvõtlikkust [7].  $c$  on valguse kiirus vaakumis.

## KOKKUVÕTE

Suunadikroism tähendab erinevat valguse neeldumist suunas  $\mathbf{k}$  ja  $-\mathbf{k}$  levivatele valguskimpudele ning selle nähtuse olemasoluks on vajalik magnetelektriline (ME) vastasmõju elektriliste ja magnetiliste momentide vahel aines valguse sagedusel. Null-sagedusel ja lõplikel sagedustel toimuvad ME nähtused on seotud ME summa reegluga.

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  (SCSO) on multiferroidne kristall, milles esineb suunadikroism allpool Néeli temperatuuri. Kuna hiljuti avastati magnetelektrilise efekti olemasolu null-sagedusel SCSOs ka Néeli temperatuurist kõrgematel temperatuuridel, siis tekkis küsimus, kas see võib tähendada ka suunadikroismi eksisteerimist paramagnetilises faasis. Sellele küsimusele käesolev töö vastust otsiski.

Töö peamiseks eesmärgiks oli SCSO kristalli magnetkiraalse suunadikroismi spektrite mõõtmine magnetiliselt korrastatud faasis allpool Néeli temperatuuri ja paramagnetilises faasis ülevalpool Néeli temperatuuri kõrgetes magnetväljades terahertsvalguse piirkonnas. Kristall oli valmistatud tsoonsulatamise meetodil Jaapanis. Mõõtmisi sooritati KBFI terahertspektroskoopia laboratooriumis krüostaadiga TeslaFIR.

Mõõtmistulemused allpool SCSO Néeli temperatuuri (7 K) olid ootuspärased ja sarnanesid varem uuritud BCGO spektritega. Teatud moodides esines peaaegu täielik ühesuunaline läbipaistvus. Üllatuslikult ei kadunud suunadikroism ära kõrgematel temperatuuridel kui 7 K, mis on multiferroidides ebatavaline. Selle nähtuse olemasolu seletab ühe koobalti spinni ME vastasmõju laengutega koobalt-hapnik keemilisel sidemel. See ME vastasmõju ei sõltu naaberspinnide omavahelisest suunast ja seega ei ole magnetiline kaugkorrapära vajalik elektrilise polarisatsiooni tekkimiseks. Küll aga on vaja välist magnetvälja spinnide polariseerimiseks, et tekitada üle kogu kristalli nullist erinev keskmine elektriline polarisatsioon

Töö teine eesmärk oli suunadikroismi spektritest välja arvutada magnetelektrilised vastuvõtlikkused nullsagedusel ME summa seadusest. Neid võrreldi Akaki et al. elektrilise polarisatsiooni ja magneetuvuse mõõtmistest saadud ME vastuvõtlikkustega ja saadi küllaltki hea kokkulangevus.

Antud töö käigus saadi kinnitus paramagnetilises faasis eksisteeriva suunadikroismi hüpoteesile. See on kindlasti suur samm toatemperatuursete rakenduste leidmisele. Järgnevalt tuleks leida teisi  $p - d$  hübriidisatsioonimehhanismiga multiferroide, milles võiks magnetkiraalne suunadikroism esineda veel kõrgematel temperatuuridel ning madalamas välises magnetväljas.

## SUMMARY

Directional dichroism (DD) is the property of a material that characterizes the difference of absorption coefficients of counter-propagating light beams. At THz frequencies DD has been found in multiferroics with magnetic and charge order [3, 4]. In these materials the spin waves are coupled to the oscillations of electric polarization [4]. A spin wave acquires electric dipole activity due to optical magnetoelectric (ME) coupling and therefore interacts with the electric (E) component of the THz radiation in addition to its magnetic (B) component. Optical ME effect is similar to DC ME effect where a static magnetization  $M$  and an electric polarization  $P$  are coupled. DC magnetoelectric effect is the cornerstone of new electronic devices exploiting the electric field control of magnetism [5]. DC magnetoelectric properties can be predicted from the directional dichroism spectra using the magnetoelectric sum rule [6] described in chapter 2.2.

The extreme case of DD is the one-way transparency when there is no absorption of light travelling in one direction and light is absorbed strongly when travelling in the opposite direction. Some multiferroics from the  $\text{\AA}$ kermanite family, e.g.  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ , exhibit almost ideal one-way transparency. Since DD is sensitive to the direction of magnetization which can be manipulated with external magnetic field, a directional light switch can be realized. However, the magnetic and charge order in materials with strong DD happens at cryogenic temperatures rendering their applications impractical.

Surprisingly, the dc magnetoelectric effect in  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  re-appears above the magnetic ordering temperature in strong magnetic field [7, 8]. The microscopic mechanism of ME coupling in  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  is different from other multiferroics - it does not depend on the relative angle of adjacent spins. The electric polarization is induced at a single spin site by the hybridization of the electron orbitals of

magnetic ion and ligands and depends on the orientation of magnetic moment relative to magnetic ion-ligand bonds [9, 10].

Spin excitations in  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  were studied below 2 THz between 3 and 100 K and in magnetic fields up to 17 T. Almost one way transparency is seen in some spin wave modes. What is more, the DD increases above the Néel temperature (7 K) in high magnetic field. This is unusual in multiferroics, but is explained by the ME coupling on a single spin site as was shown by Akaki et al. [7].

The dc ME susceptibility was calculated from the DD spectra using ME sum rule. This study demonstrates that DD exists in multiferroics with the single spin site ME interaction even above the magnetic ordering temperature when sufficiently strong polarizing external magnetic field is applied.

## Kirjandus

- [1] J. J. Hopfield and D. G. Thomas, “Photon momentum effects in the magneto-optics of excitons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, pp. 357–359, Apr 1960.
- [2] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, “Magnetic control of crystal chirality and the existence of a large magneto-optical dichroism effect in  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 117402, Sep 2008.
- [3] I. Kézsmárki, N. Kida, H. Murakawa, S. Bordács, Y. Onose, and Y. Tokura, “Enhanced directional dichroism of terahertz light in resonance with magnetic excitations of the multiferroic  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  oxide compound,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 057403, Feb 2011.
- [4] S. Bordács, I. Kézsmárki, D. Szaller, L. Demkó, N. Kida, H. Murakawa, Y. Onose, R. Shimano, T. Rõm, U. Nagel, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, “Chirality of matter shows up via spin excitations,” *Nature Physics*, vol. 8, pp. 734–738, 2012.
- [5] J. T. Heron, D. G. Schlom, and R. Ramesh, “Electric field control of magnetism using bifeo<sub>3</sub>-based heterostructures,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, p. 021303, Jun 2014.
- [6] D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, T. Rõm, U. Nagel, and I. Kézsmárki, “Effect of spin excitations with simultaneous magnetic- and electric-dipole character on the static magnetoelectric properties of multiferroic materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 184419, May 2014.
- [7] M. Akaki, H. Iwamoto, T. Kihara, M. Tokunaga, and H. Kuwahara, “Multiferroic properties of an åkermanite  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  single crystal in high magnetic fields,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 060413, Aug 2012.

- [8] M. Akaki, T. Tadokoro, T. Kihara, M. Tokunaga, and H. Kuwahara, “High magnetic field dependence of magnetodielectric properties in  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  crystal,” *J. Low Temp. Phys.*, vol. 170, no. 5-6, pp. 291–295, 2013.
- [9] T. Arima, “Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 76, no. 7, p. 073702, 2007.
- [10] J. H. Yang, Z. L. Li, X. Z. Lu, M.-H. Whangbo, S.-H. Wei, X. G. Gong, and H. J. Xiang, “Strong Dzyaloshinskii-Moriya interaction and origin of ferroelectricity in  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 107203, Sep 2012.
- [11] S. Sugano and N. Kojima, *Magneto-optics*. Springer, 2000.
- [12] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge University Press, 2 ed., 2004.
- [13] F. J. D. Arago, “Mémoire sur une modification remarquable qu’éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes et sur quelques autres nouveaux phénomènes d’optique,” *Mémoires de la classe des sciences math. et phys. de l’Institut Impérial de France*, vol. 1, no. 93, 1811.
- [14] J. B. Biot, “Mémoire sur un nouveau genre d’oscillations que les molécules de la lumière éprouvent, en traversant certains cristaux,” *Mém. Inst.*, vol. I, 1812.
- [15] L. Pasteur, “Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences,” *C. R. Séances Acad. Sci.*, vol. 26, pp. 535–538, 1848.
- [16] G. Wagnière and A. Meier, “The influence of a static magnetic field on the absorption coefficient of a chiral molecule,” *Chemical Physics Letters*, vol. 93, no. 1, pp. 78 – 81, 1982.
- [17] L. D. Barron, “Magnetic molecules: Chirality and magnetism shake hands,” *Nature Mater.*, vol. 7, pp. 691–691, 2008.
- [18] K. Sawada and N. Nagaosa, “Optical magnetoelectric effect in multiferroic materials: Evidence for a Lorentz force acting on a ray of light,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 237402, Dec 2005.

- [19] Y. Takahashi, R. Shimano, Y. Kaneko, H. Murakawa, and Y. Tokura, “Magnetoelectric resonance with electromagnons in a perovskite helimagnet,” *Nature Physics*, vol. 8, pp. 121–125, 2012.
- [20] Y. Takahashi, Y. Yamasaki, and Y. Tokura, “Terahertz magnetoelectric resonance enhanced by mutual coupling of electromagnons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 037204, Jul 2013.
- [21] G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, “Observation of magneto-chiral dichroism,” *Nature*, vol. 390, pp. 493–494, 1997.
- [22] C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, and M. Verdager, “Strong magneto-chiral dichroism in enantiopure chiral ferromagnets,” *Nature Mater.*, vol. 7, pp. 729–734, 2008.
- [23] V. Krstić, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, and G. L. J. A. Rikken, “Magneto-chiral anisotropy in charge transport through single-walled carbon nanotubes,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 24, pp. 11315–11319, 2002.
- [24] T. Arima, “Magneto-electric optics in non-centrosymmetric ferromagnets,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434211, 2008.
- [25] G. L. J. A. Rikken, C. Strohm, and P. Wyder, “Observation of magnetoelectric directional anisotropy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 133005, Sep 2002.
- [26] Y. Shimada, M. Matsubara, Y. Kaneko, J. P. He, and Y. Tokura, “Magnetoelectric emission in a magnetic ferroelectric Er-doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 10, 2006.
- [27] S. Bordács, *Exotic magneto-optical effects in solids*. PhD thesis, Budapest University of Technology and Economics, 2011.
- [28] D. Szaller, S. Bordács, and I. Kézsmárki, “Symmetry conditions for non-reciprocal light propagation in magnetic crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 014421, Jan 2013.
- [29] R. Ramesh, R. and N. A. Spaldin, “Multiferroics: progress and prospects in thin films,” *Nature Materials*, vol. 6, p. 21, 2007.

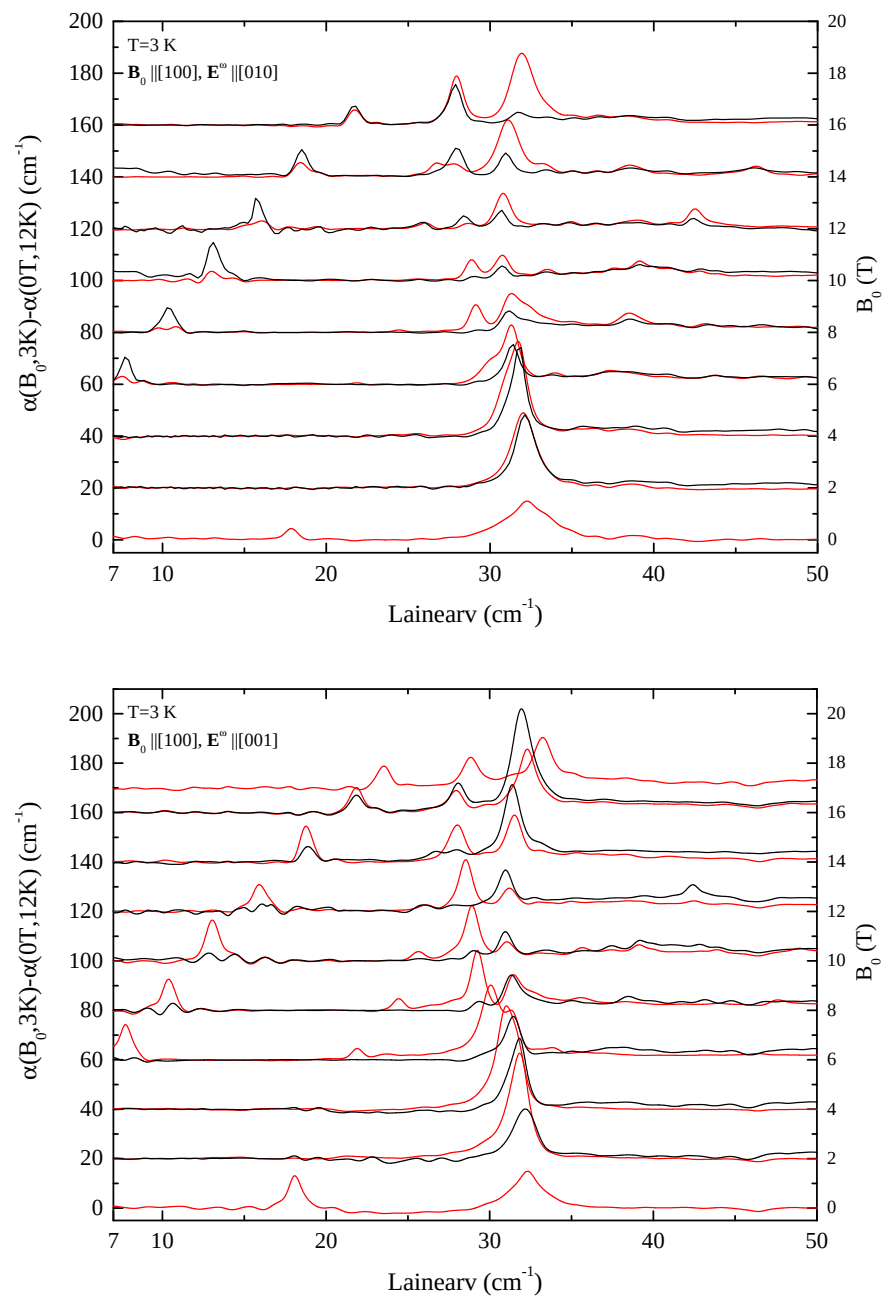


- [30] L. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, “Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 4-6, pp. 89 – 133, 2010.
- [31] S. M. Wu, S. A. Cybart, D. Yi, J. M. Parker, R. Ramesh, and R. C. Dynes, “Full electric control of exchange bias,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 067202, Feb 2013.
- [32] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 014113, Jan 2005.
- [33] B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub>,” *Nature Materials*, vol. 3, pp. 164–170, 2004.
- [34] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization,” *Nature*, vol. 426, p. 55, 2003.
- [35] N. Hur, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, “Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields,” *Nature*, vol. 429, pp. 392–395, 2004.
- [36] S. Miyahara and N. Furukawa, “Nonreciprocal directional dichroism and toroidalmagnons in helical magnets,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 81, no. 2, p. 023712, 2012.
- [37] M. Akaki, T. Tadokoro, H. Kuwahara, T. Kihara, and M. Tokunaga, “Anisotropic magnetic properties in Åkermanite Sr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Co, Mn) crystals,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 62, no. 12, pp. 1812–1814, 2013.
- [38] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, “Ferroelectricity induced by spin-dependent metal-ligand hybridization in Ba<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 137202, Sep 2010.
- [39] T. Uleksin, “Teraherts-spektroskoopia tugevates magnetväljades millikelvin-temperatuuridel,” Master’s thesis, Tallinna Tehnikaülikool, 2012.

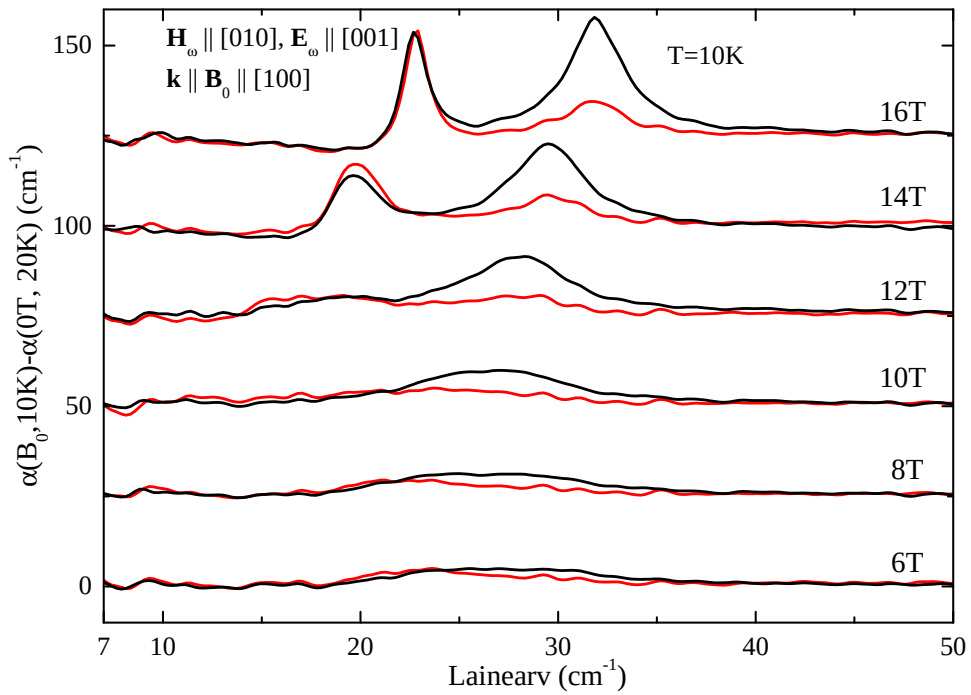
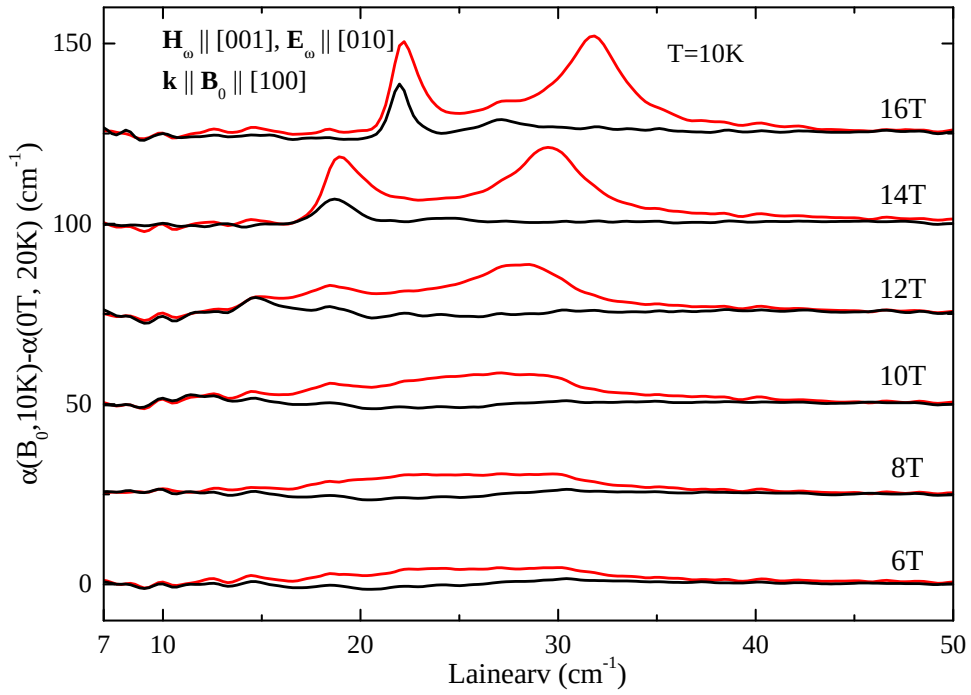
- [40] T. Rõõm, D. Hüvonen, U. Nagel, Y.-J. Wang, and R. K. Kremer, “Low-energy excitations and dynamic Dzyaloshinskii-Moriya interaction in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  studied by far-infrared spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, p. 144410, 2004.
- [41] I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, H. Engelkamp, T. Rõõm, and U. Nagel, “One-way transparency of four-coloured spin-wave excitations in multiferroic materials,” *Nature Comm.*, p. 10.1038/ncomms4203, 2014.

**LISAD**

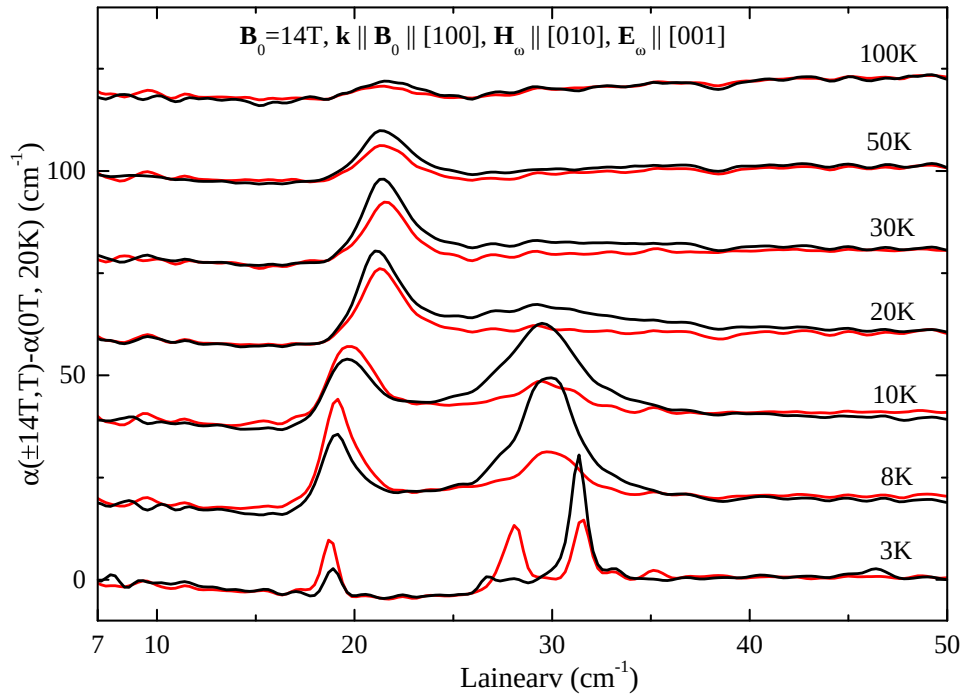
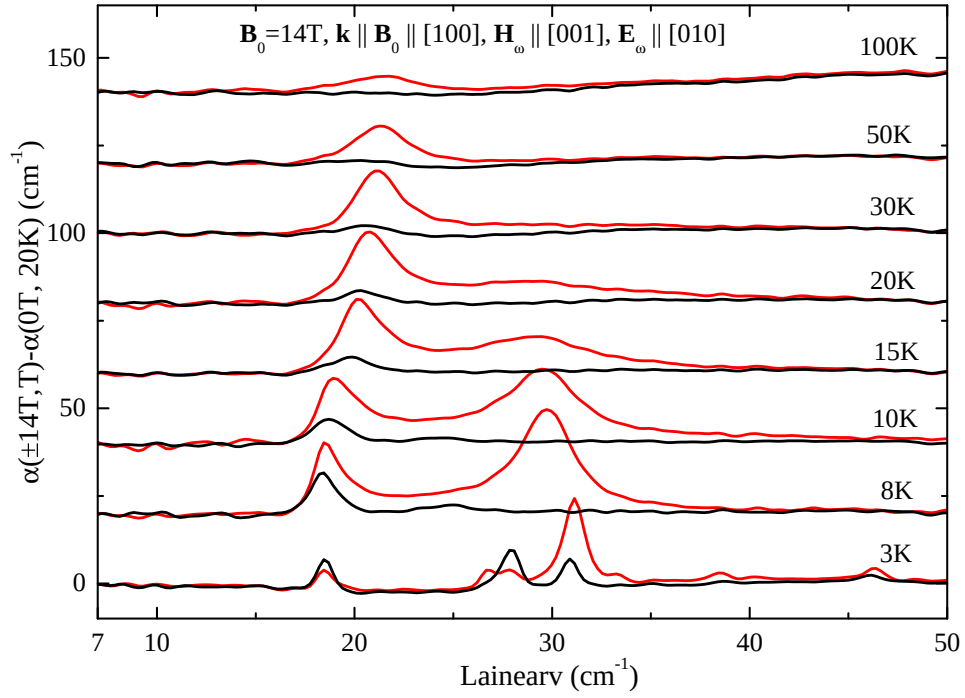
## A SPEKTRID



Joonis A.1:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  suunadikroismi magnetväljasõltuvused temperatuuril 3 K, kus magnetväli  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [100]$ . Ülemisel joonisel on EM-laine  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  ja alumisel  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Magnetväljasuunalised  $\mathbf{k} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$  (punane) ja vastassuunalised  $\mathbf{k} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$  (must) spektrid on erinevad.

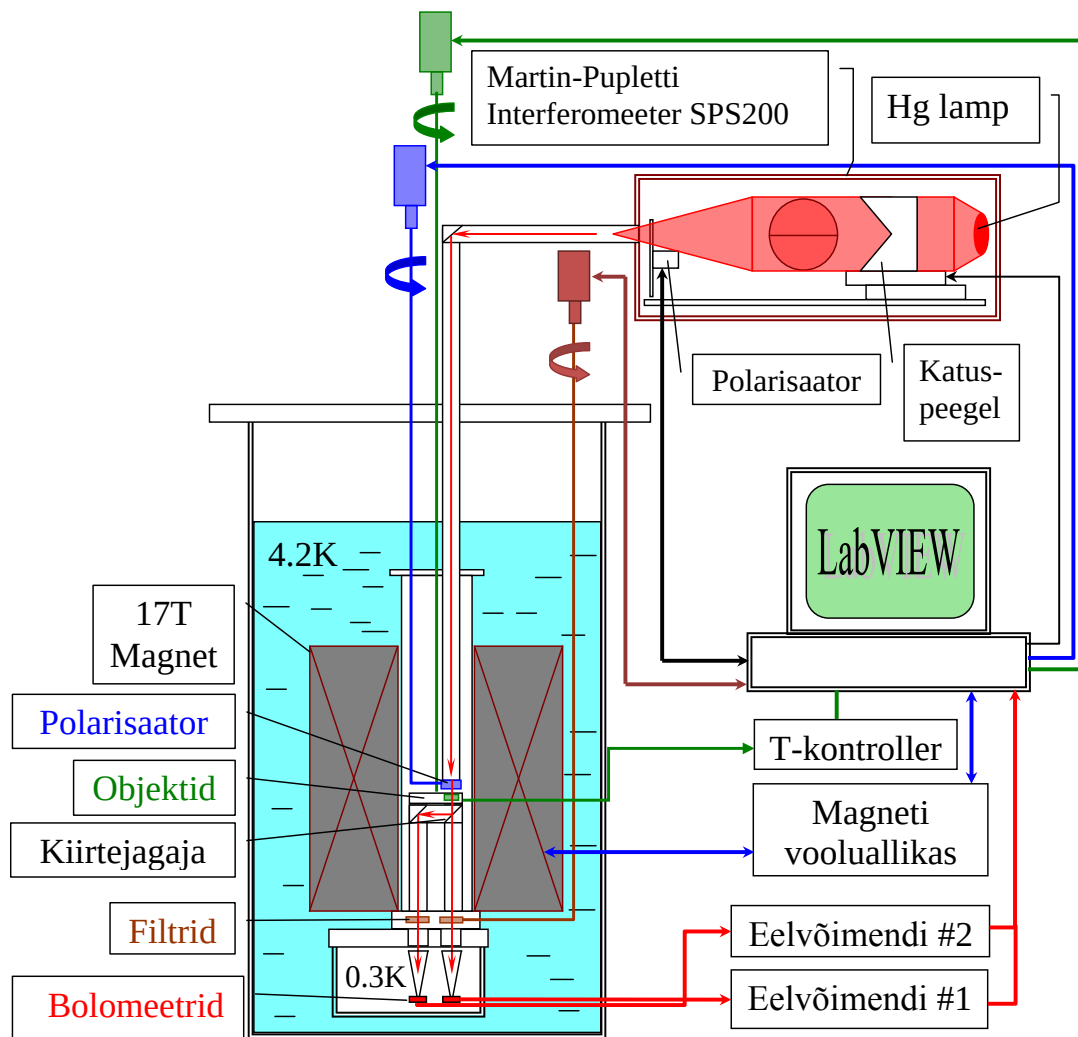


Joonis A.2:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  suunadikroismi magnetväljasõltuvused temperatuuril 10 K, kus magnetväli  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [100]$ . Ülemisel joonisel on EM-laine  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  ja alumisel  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Magnetväljasuunalised  $\mathbf{k} \uparrow \mathbf{B}$  (punane) ja vastassuunalised  $\mathbf{k} \downarrow \mathbf{B}$  (must) spektrid on erinevad.



Joonis A.3:  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  suunadikroismi temperatuurisõltuvus 14 T magnetväljas, kus magnetväli  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [100]$ . Ülemisel joonisel on EM-laine  $\mathbf{E}_\omega \parallel [010]$  ja alumisel  $\mathbf{E}_\omega \parallel [001]$ . Magnetväljasuunalised  $\mathbf{k} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$  (punane) ja vastassuunalised  $\mathbf{k} \uparrow \downarrow \mathbf{B}$  (must) spektrid on erinevad.

## B TESLAFIR



Joonis B.1: TeslaFIR süsteemi üldine skeem.