Magnetsko ponašanje multiferoičnog CuCl4(C2H5NH3)2

Kalanj, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:201049

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Matija Kalanj

Magnetsko ponašanje multiferoičnog $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$

Diplomski rad

Zagreb, 2017

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Istraživački

Matija Kalanj

Diplomski rad

Magnetsko ponašanje multiferoičnog $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$

Voditelj diplomskog rada: Izv.prof.dr.sc. Damir Pajić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2017.

Ovaj rad je izrađen na Fizičkom odsjeku Prirodoslovnomatematičkog fakulteta u Zagrebu u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava. Istraživanje je financirala HRZZ unutar projekta 8276 FerMaEl. Zahvalio bih mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Pajiću na vodstvu u izradi diplomskog rada, prenesenom znanju, predanosti i strpljenju. Zahvalio bih i dipl. ing. Juri Dragoviću na podršci i korisnim savjetima, te svima ostalima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog diplomskog rada.

Sažetak

Multiferoici su materijali u kojima se istovremeno javljaju dvije ili više vrsta uređenja: feromagnetizam, feroelektričnost, feroelastičnost i ferotoroidalnost. U zadnje vrijeme magnetoelektrični multiferoici su privukli dosta pažnje znanstvene zajednice. U ovim materijalima je naročito pogodno ako su magnetizacija i električna polarizacija povezani, što znači da je magnetizaciju moguće mijenjati pomoću električnog polja i obrnuto. Ovo svojstvo multiferoika je bitno zato što u informatičkoj tehnologiji magnetoelektrični materijali mogu naći primjenu u višestanjskim memorijama ili u uređajima koji štede energiju. Postoje razni materijali koji pokazuju ta svojstva, od oksida među kojima su najpoznatiji: $BiFeO_3$, $TbMnO_3$, $HoMn_2O_5$, do metaloorganskih spojeva poput: $[(CH_3)_3NH_2]Mn(HCOO)_3$, $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_4$.
U ovom radu istraživana su magnetska svojstva sintetiziranog multiferoičnog metaloorganskog spoja $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$, i to statička pomoću SQUID magnetometra te izmjenična pomoću AC susceptometra. Okarakteriziran je antiferomagnetski fazni prijelaz koji je posljedica antiferomagnetskog djelovanja između susjednih feromagnetsko uređenih slojeva. Isto tako su primijećeni strukturni prijelazi spoja u magnetskim mjerenjima, kod mjerenja magnetizacije primjećeni su skokovi a zatim i razdvajanje krivulja. Na temperaturama strukturnih prijelaza dolazi do reorganizacije organskih lanaca pri čemu električno polje putem polarnosti mijenja strukturu spoja koja pak mijenja magnetizaciju materijala. Ovaj rezultat ukazuje da je magnetoelektrični učinak moguće dobiti indirektno, koristeći strukturne prijelaze spoja.
Ključne riječi: Multiferoik, metaloorganski spoj, magnetizacija, susceptibilnost, polarizacija, magnetoelektrični učinak, Heisenbergov magnet, strukturni prijelaz

Magnetic behaviour of multiferoic $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$

Abstract

Multiferoics are materials which combine two or more kinds of orderings: ferromagnetism, ferroelectricity, ferroelasticity and ferrotoroidicity. In recent years magnetoelectric multiferoics have cought attention of the scientific community. In these kind of materials is especially good if the magnetisation and electric polarisation are connected, which would mean that we can change magnetisation with electric field and vice-versa. This property of multiferoics is important in hardware industry, magnetoelectric materials can find use in multistate memories or in the devices which would save energy. There are different kinds of multiferoic materials, from oxides: $BiFeO_3$, $TbMnO_3$, $HoMn_2O_5$, to metalorganic compounds: $[(CH_3)_3NH_2]Mn(HCOO)_3$, $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_4$.

In this thesis we researched magnetic properties of multiferoic metalorganic compound $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ with SQUID magnetometer and AC susceptometer. We report measurements and analysis of magnetic phase transition and structural transitions of this compound. Antiferomagnetic phase transition is the consequence of of antiferomagnetic interaction between the neighbouring ferromagnetic ordered planes. We spotted the structural transitions in magnetic measurements which are characterized by jumps and separations of the curves of magnetisation. On the temperatures of the structural transitions organic chains are reorganised by electric field which changes the structure of the compound which then changes the magnetisation of the material. This result implies that magnetoelectric effect can occur indirectly by using the structural transitions of the compund.

Keywords: Multiferroic, metal-organic compound, magnetisation, susceptibility, polarisation, magnetoelectric effect, Heisenberg magnet, structural transition

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Magnetska svojstva tvari **3**

2.1 Atomsko podrijetlo magnetizma 3

2.2 Dijamagnetizam 5

2.3 Paramagnetizam 5

2.4 Magnetska uređenja 7

2.5 Polarizacija 10

2.6 Feroelektričnost 11

3 Multiferoici **12**

3.1 Magnetoelektrični efekt 14

3.2 Nekompatibilnost magnetskog i feroelektričnog uređenja 15

3.3 Multiferoici tipa I 15

3.3.1 Multiferoični perovskiti 16

3.3.2 Feroelektričnost uzrokovana usamljenim parovima elektrona . . 16

3.3.3 Multiferoici bazirani na efektu geometrijske frustracije 17

3.3.4 Multiferoici bazirani na uređenju naboja 18

3.4 Multiferoici tipa II 18

3.4.1 Spiralni multiferoici 18

3.4.2 Kolinearne magnetske strukture 21

4 Svojstva $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ i mjereni uzorci **22**

4.1 Ispitivani uzorci 24

5 Eksperimentalni postav **25**

5.1 AC susceptometar 25

5.1.1 Postav sa uzorkom, senzorima i dewarom 26

5.1.2 Jedinica sa mjernim i kontrolnim instrumentima 28

5.1.3 Postupak mjerenja 28

5.2 MPMS5 SQUID magnetometar 29

6 Rezultati i rasprava **32**

6.1 DC mjerenja 32

6.2 AC mjerenja 38
6.2.1 Frekventna ovisnost 38

7 Zaključak **46**

1 Uvod

Multiferoici su materijali koji istovremeno imaju dvije ili više od sljedećih spontanih uređenja: feroelektričnost, magnetsko uređenje, feroelastičnost, ferotoroidalnost. Multiferoici koji istovremeno imaju magnetsko uređenje i feroelektrično uređenje su od izrazite tehnološke važnosti naročito ako se kod njih javlja još i magnetoelektrični učinak. Magnetoelektrični učinak povezuje električnu polarizaciju i magnetizaciju unutar materijala te omogućuje primjenu magnetoelektrika u industriji. U ovakvim materijalima je moguće mijenjati magnetizaciju pomoću električnog polja i električnu polarizaciju pomoću magnetskog polja. Postoji puno načina na koji bi se multiferoik mogao iskoristiti u tehnologiji. Npr multiferoik može odigrati ulogu i zavojnice i kondenzatora u sustavu. Kompliciranije primjene imaju veze sa jačinom vezanja magnetizacije i polarizacije. Multiferoici se mogu koristiti i kod zapisivanja bitova, pri slabom vezanju moguće je udvotručiti gustoću zapisa pošto postoje dvije nezavisne vrste uređenja. Pri jakom vezanju magnetizacije i polarizacije moguće je postići velike uštede pri zapisivanju podataka, pošto je za okretanje magnetskog dipolnog momenta moguće koristiti i električno polje, za koje je potrebno manje energije.

Ovaj diplomski rad se bavi istraživanjem magnetskog ponašanja multiferoičnog $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$. Izvršena su DC mjerenja magnetizacije pomoću MPMS SQUID magnetometra, pri čemu je promatrana temperaturna ovisnost i ovisnost o magnetskom polju. Okarakteriziran je fazni prijelaz te su izvršena mjerenja uz prisustvo električnog polja u nadi zapažanja magnetoelektričnog učinka. Nažalost pomoću magnetskih mjerenja uz prisustvo električnog polja nije zapaženo magneto- električno vezanje ali su uočene promjene magnetizacije prilikom strukturnih prijelaza spoja. Isto tako su napravljena AC mjerenja pomoću CryoBIND AC susceptometra. Izmjereni su prvi i treći harmonik te je izvršena analiza faznog prijelaza za koji su izračunati kritični eksponenti.
U drugom poglavlju su opisane vrste magnetskog međudjelovanja i magnetskih pojava. S obzirom na ponašanje materijala vrste magnetskih odziva mogu biti: dijamagnetske, paramagnetske, antiferomagnetske, feromagnetske, ferimagnetske. Dijamagnetski odziv se javlja kod svih materijala i vrlo je slab zato što je načešće zasjenjen jačim doprinosima. Paramagnetski odziv se javlja kod materijala sa nesparenim elek-

tronima čiji spin ima nasumičnu orijentaciju te ih je moguće usmjeriti magnetskim poljem. Antiferomagnetski, feromagnetski i ferimagnetski odziv su karakteristika faznih prijelaza te se javljaju ispod kritične temperature faznog prijelaza T_C.

Treće poglavlje dublje objašnjava što su to multiferoici, kakve vrste multiferoika postoje i koje je fizikalna pozadina iza svake vrste multiferoika. Multiferoike možemo podijeliti na multiferoike tipa I i multiferoike tipa II. Multiferoici tipa I su: perovskitni multiferoici, multiferoici sa feroelektričnosti čije podrijetlo potiče od usamljenih parova elektrona, multiferoici kod kojih je feroelektričnost uzrokovana uređenjem naboja i multiferoici kod kojih je feroelektričnost uzrokovana geometrijom sustava. Multiferoici tipa II su: spiralni multiferoici i kolinearne magnetske strukture.

Četvrto poglavlje se bavi opisom svojstava $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ i vrstama uzoraka koje smo koristili pri našem istraživanju.

Peto poglavlje opisuje eksperimentalni postav koji je korišten za dobivanje rezultata mjerenja i način na koji radi. Za DC mjerenja smo koristili MPMS SQUID magnetometar dok smo za AC mjerenja koristili CryoBIND AC susceptometar.

Šesto poglavlje prikazuje izmjerene podatke i njihovu analizu te raspravu. Istraživana su magnetska svojstva $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ pri čemu je izvršena analiza na temperaturnim i magnetskim ovisnostima. Rezultati su uspoređeni sa teorijtskim predviđanjima i prethodnim istraživanjima te je utvrđeno slaganje s prijašnjim radovima, a uočene su i naznake vezanja magnetizacije i polarizacije preko strukturnih prijelaza koji se događaju u materijalu.

2 Magnetska svojstva tvari

2.1 Atomsko podrijetlo magnetizma

Atomsko podrijetlo magnetizma možemo shvatiti proučavanjem najjednostavnijeg modela atoma sa jednim protonom i jednim elektronom, atom vodika. Rješavanjem Schrödingerove jednadžbe za atom vodika:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \tag{2.1}$$

Rješenje ove jednadžbe je valna funkcija ψ koja ovisi o tri kvantna broja: glavnom n, orbitalnom l i magnetskom m_l te ju je moguće separirati na produkt radijalne funkcije R i funkcije kuta Y zbog sferne simetrije Coulombovog potencijala.

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\Theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\Theta,\phi) \tag{2.2}$$

Glavni kvantni broj n određuje energijski nivo elektrona i vrijedi $n = 1, 2, ...$
Orbitalni kvantni broj l određuje orbitalnu kutnu količinu gibanja $|L|$.

$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \tag{2.3}$$

Magnetski dipolni moment elektrona u stanju l je isto kvantiziran i njegova vrijednost je :

$$m_l = \mu_B\sqrt{l(l+1)} \tag{2.4}$$

gdje je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohrov magneton. Postoje još dva kvantna broja koja ne možemo dobiti iz klasične Schroedingerove jednadžbe već iz Diracove jednadžbe. Diracova jednadžba nam daje još i spinski kvantni broj s i spinski analogon m_s magnetskom kvantnom broju m_l.
Iznos spinskog magnetskog dipolnog momenta je :

$$m_s = g_e\mu_B\sqrt{s(s+1)} \tag{2.5}$$

gdje je $g_e = 2.002319$ g faktor elektrona.
Energiju elektrona u magnetskom polju možemo zapisati kao:

$$E = g\mu_B mB \tag{2.6}$$

Ukupni doprinos magnetskom momentu kutne količine gibanja je :

$$m = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \tag{2.7}$$

gdje je $j = l + s$ a g_j Landeov g faktor [1].

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{2.8}$$

Ako primijenimo magnetsko polje H na neki materijal, ukupno magnetsko polje u materijalu je B. Veza u CGS sustavu glasi:

$$B = H + 4\pi M \tag{2.9}$$

gdje je M volumna magnetizacija i definirana je kao magnetski dipolni moment po jedinici volumena.
Potrebne su nam još dvije veličine koje opisuju magnetski odziv materijala: magnetska susceptibilnost χ i magnetska permeabilnost μ. Magnetska susceptibilnost χ je definirana kao:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \left[\frac{emu}{cm^3 Oe}\right] \tag{2.10}$$

te u slučaju linearne ovisnosti može se pisati:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{2.11}$$

Magnetska permeabilnost μ je definirana kao :

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{2.12}$$

Veza između magnetske permeabilnosti i susceptibilnosti se onda zapisuje pomoću:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \tag{2.13}$$

Materijali koji imaju $\chi < 0$ su dijamagnetski, a oni za koje vrijedi $\chi > 0$ para-

magnetski. Postoje još i materijali koji imaju spontano magnetsko uređenje ispod neke temperature prijelaza bez primijenjenog polja. Takve materijale nazivamo feromagnetskim, ferimagnetskim ili antiferomagnetskim materijalima koji će kasnije biti opisani.

2.2 Dijamagnetizam

Dijamagnetsko ponašanje materijala se javlja kao posljedica promjene u orbitalnom gibanju elektrona zbog utjecaja vanjskog magnetskog polja. Dijamagnetizam je najčešće zasjenjen nekim drugim doprinosima te ima slabi utjecaj na ukupni magnetski dipolni moment. Iznos dijamagnetske susceptibilnosti je dan izrazom :

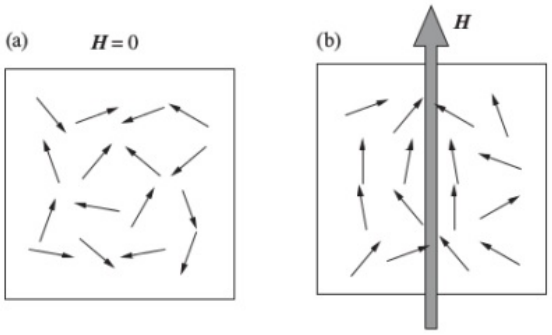
$$\chi = -\frac{N\mu_0 Ze^2}{6m_e}\langle r^2\rangle_{avg} \tag{2.14}$$

gdje je N broj atoma po jedinici volumena, Z broj elektrona i $\langle r^2\rangle_{avg}$ srednji kvadratni radijus.
Iznos dijamagnetske susceptibilnosti je malen ($\sim 10^{-6}$ CGS sustav) i uvijek negativan i ne ovisi direktno o temperaturi već se ta ovisnost očituje u članu $\langle r^2\rangle_{avg}$ te je vrlo često zanemariva. Dijamagnetsko ponašanje možemo i intuitivno shvatiti kao nastajanje Lenzove struje koja želi poništiti vanjsko magnetsko polje.

2.3 Paramagnetizam

Paramagnetizam se javlja kod materijala koji imaju ukupni magnetski moment različit od nule. Pojavljuje se u materijalima gdje je prisutno slabo međudjelovanje magnetskih momenata te se magnetski momenti zahvaljujući utjecaju topline orijentiraju u nasumičnom smjeru. Uvođenjem magnetskog polja magnetski momenti se orjentiraju u smjeru polja te ukupni magnetski moment ovisi o njegovoj jačini. Shematski prikaz ponašanja magnetskog momenta u paramagnetskim materijalima je prikazan na slici 2.1(a i b).

Paramagnetska susceptibilnost se kreće u rasponu $10^{-3} - 10^{-5}$ (CGS sustav) te je uvijek pozitivna, tj magnetski momenti se uvijek orijentiraju u smjeru polja. Temperaturna ovisnost paramagneta je mala i opisuje se Langevinovom teorijom. Uz pomoć Boltzmanove statistike može se izračunati vjerojatnost da se magnetski moment nalazi na kutu Θ s obzirom na magnetsko polje. Ukupnom magnetskom dipol-



Slika 2.1: Shematski prikaz ponašanja paramagneta: (a) nasumični raspored magnetskih momenata, (b) postoji preferirani smjer orjentacija magnetskih momenata kao odgovor na vanjsko magnetsko polje [1]

nom momentu doprinosi svaki magnetski dipol sa članom $mcos\Theta$. Uz pretpostavku izotropnosti, tj da se svi magnetski momenti mogu jednako orjentirati u svim smjerovima, magnetizacija glasi:

$$M = Nm\left[coth\left(\frac{mH}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{mH}\right] = NmL\left(\alpha\right) \tag{2.15}$$

gdje je $\alpha = \frac{mH}{k_BT}$, a $L(\alpha) = coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$ Langevinova funkcija.

Ako je α mala vrijednost, Langevinovu funkciju $L(\alpha)$ možemo razviti u Taylorev red:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + ... \tag{2.16}$$

Zadržavanjem samo prvog člana dobiva se izraz za klasičnu magnetsku susceptibilnost(2.17) koji još nazivamo i Curijevim zakonom:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \tag{2.17}$$

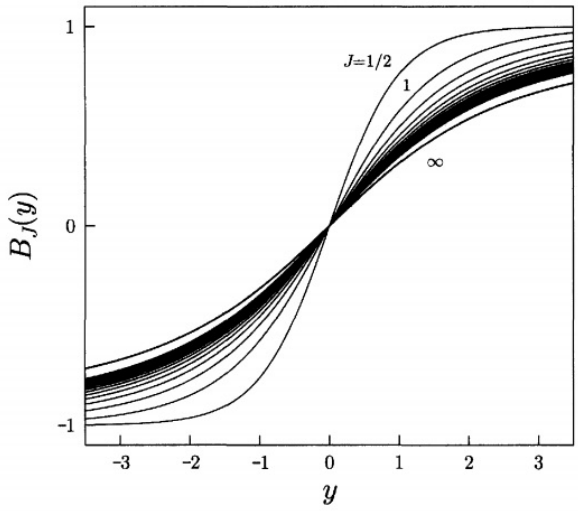
gdje je $C = \frac{Nm^2}{3k_B}$ Curijeva konstanta. Pošto je magnetski dipolni moment kvantizirana veličina potrebno je definirati i ukupnu magnetizaciju M i magnetsku susceptibilnost χ uzimajući u obzir kvantne efekte. Tada ukupna magnetizacija glasi:

$$M = NgJ\mu_B\left[\frac{2J+1}{2J}coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J}coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right)\right] = NgJ\mu_BB_J(\alpha) \tag{2.18}$$

gdje je $B_J(\alpha)$ Brillouinova funkcija. Razvojem Brillouinove funkcije u red i zadržavanjem

samo prvog člana dobijemo izraz za magnetsku susceptibilnost:

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \tag{2.19}$$



Slika 2.2: Magnetizacija paramagneta se ponaša kao Brillouinova funkcija. Prikazan je oblik Brillouinove funkcije za različite vrijednosti J [2]

Langevinova teorija, koja pretpostavlja da su elektroni lokalizirani na atomu, ne može objasniti paramagnetizam kod prijelaznih metala, gdje su elekroni delokalizirani(elektroni se "gibaju" po metalu) i susceptibilnost je u širokom rasponu temperatura gotovo konstantna. Paramagnetizam u prijelaznim metalima opisujemo Paulijevim paramagnetizmom te je kod njih doprinos susceptibilnosti jednak:

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 (N/V)}{E_F} \tag{2.20}$$

gdje je E_F Fermijeva energija.

2.4 Magnetska uređenja

Feromagnetski materijali su materijali koji imaju spontano magnetsko uređenje takvo da su svi magnetski momenti usmjereni u istom smjeru. Njihovo ponašanje u magnetskom polju možemo opisati pomoću Hamiltonijana:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{i,j} S_i \cdot S_j + g\mu_B \sum_j S_j \cdot H \tag{2.21}$$

gdje je $J_{i,j}$ integral izmjene te je za feromagnete $J_{i,j} > 0$. Prvi član u jednadžbi 2.21 opisuje Heisenbergovu energiju izmjene, a drugi član opisuje Zeemanovo međudjelovanje sa vanjskim poljem.

Spontana magnetska uređenja mogu se opisati Weissovom teorijom molekulskog magnetskog polja [2]. Efektivno molekulsko magnetsko polje na i-tom čvoru definiramo kao:

$$H_W = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{i,j} S_j \tag{2.22}$$

Ukupnu energiju izmjene između i-tog spina i svih njegovih susjeda možemo zapisati kao:

$$-2 \sum_j J_{i,j} S_j S_j = -g\mu_B S_i \cdot H_W \tag{2.23}$$

gdje smo zapravo međudjelovanje izmjene zamijenili sa efektivnim molekulskim magnetskim poljem koje potječe od susjednih spinova. Onda Hamiltonijan možemo zapisati pomoću:

$$\mathcal{H} = g\mu_B \sum_i S_i \cdot (H + H_W) \tag{2.24}$$

Weissovo molekularno polje možemo shvatiti kao mjeru reda sustava te za njega vrijedi:

$$H_W = \lambda M \tag{2.25}$$

gdje je λ konstanta koja povezuje jačinu magnetskog polja sa magnetizacijom. Uzimajući u obzir Weissovo molekulsko polje može se izvesti i izraz za temperaturnu ovisnost susceptibilnosti koji još i nazivamo Currie-Weissovim zakonom:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \tag{2.26}$$

Na temperaturi $T \approx \Theta$ magnetska susceptibilnost divergira te takvo ponašanje ukazuje na feromagnetski fazni prijelaz.

Postoji još i slučaj kada je međudjelovanje izmjene negativno $J_{i,j} < 0$. Takve

materijale nazivamo antiferomagnetima i kod njih molekulsko polje tjera magnetske momente da se slažu antiparalelno jedni drugima.
Da bi izveli Currie Weissov zakon za antiferomagnetske sustave moramo sustav podijeliti na dvije spojene podrešetke A i B pri čemu jedna rešetka ima orjentirane spinove u jednom smjeru, a druga rešetka u drugom smjeru. Onda možemo Weissovo molekulsko polje A i B podrešetaka napisati kao:

$$H_W^A = -|\lambda| M_B \tag{2.27}$$

$$H_W^B = -|\lambda| M_A \tag{2.28}$$

pri čemu je $\lambda < 0$ konstanta koja predstavlja jakost molekulskog polja u ovisnosti o magnetizaciji. Izraz za magnetsku susceptibilnost glasi:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \tag{2.29}$$

Kod antiferomagneta na $T \approx \Theta$ ne dolazi do divergencije susceptibilnosti već ona samo mijenja ponašanje.

Ferimagnetski materijali su specifični po tome što oni imaju nekakav ukupni magnetski moment ali je uređenje spinova antiparalelno, što je posljedica međudjelovanja izmjene. Ferimagnetsko ponašanje možemo opisati sličnim modelom kao i za antiferomagnete pri čemu podrešetka A i B nemaju jednake iznose magnetizacije. Weissovo molekulsko polje možemo napisati kao :

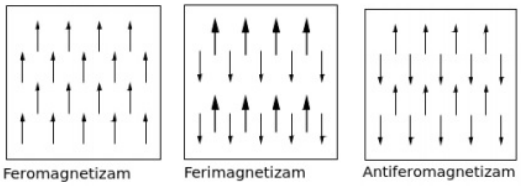
$$H_W^A = |\lambda_{AA}| M_A - |\lambda_{AB}| M_B \tag{2.30}$$

$$H_W^B = |\lambda_{BA}| M_A - |\lambda_{BB}| M_B \tag{2.31}$$

gdje vrijedi

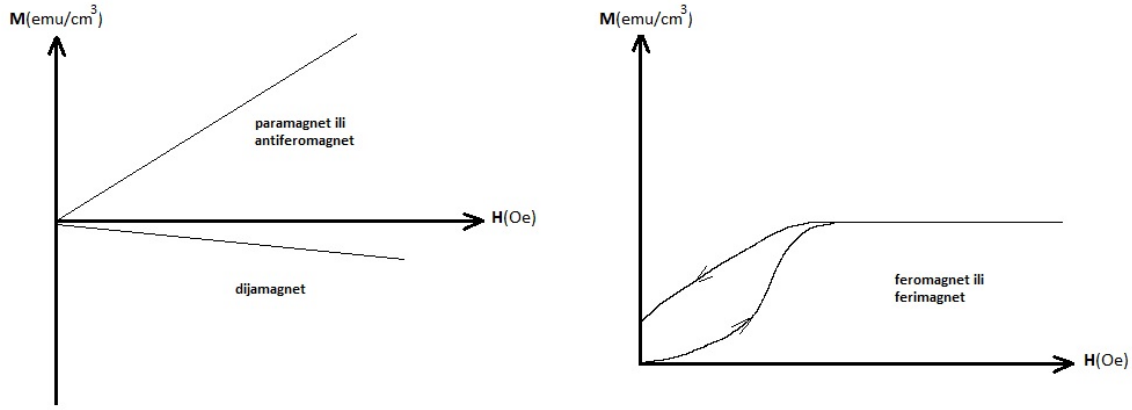
$$|\lambda_{BA}| = |\lambda_{AB}| \tag{2.32}$$

Na slici 2.3 možemo vidjeti shemu orjentacije magnetskih dipola za sustave sa različitim spontanim magnetskim uređenjima.



Slika 2.3: Shema orjentacije magnetskih dipola u sustavima sa spontanim magnetskim uređenjem [1]

Weissov model je samo jednostavan teorijski model i on ne objašnjava ovisnost magnetizacije o magnetskom polju. Feromagnetski materijali imaju domensku strukturu koja se javlja zato što sustav nastoji minimizirati magnetsku energiju. Primjenom magnetskog polja u materijalu dolazi do gibanja domenskih zidova koji zapinju na različitim defektima unutar materijala. To zapinjanje stvara magnetski moment i bez prisutnosti magnetskog polja te vodi na široke krivulje histereze. Ovisnosti magnetizacije različitih vrsta materijala o primijenjenom magnetskom polju su prikazane na slici 2.4 i u skladu su s gore opisanim modelima.



Slika 2.4: Magnetske krivulje za različita magnetska uređenja [1]

2.5 Polarizacija

Polarizaciju materijala $\vec{P}$ definiramo kao ukupni električni dipolni moment po jedinici volumena. Ukupni dipolni moment definira se kao:

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r_n} \tag{2.33}$$

pri čemu je $\vec{r_n}$ vektor položaja naboja q_n. Dipolni moment proizvodi električno polje u prostoru oblika:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\cdot\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \tag{2.34}$$

Dielektričnu konstantu ϵ izotropnog sredstva u odnosu na vakuum možemo pisati kao:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi_e \tag{2.35}$$

pri čemu je E makroskopsko električno polje a χ_e dielektrična susceptibilnost.
Za mala električna polja kod dielektrika je dipolni moment proporcionalan električnom polju:

$$p = \alpha E_{loc} \tag{2.36}$$

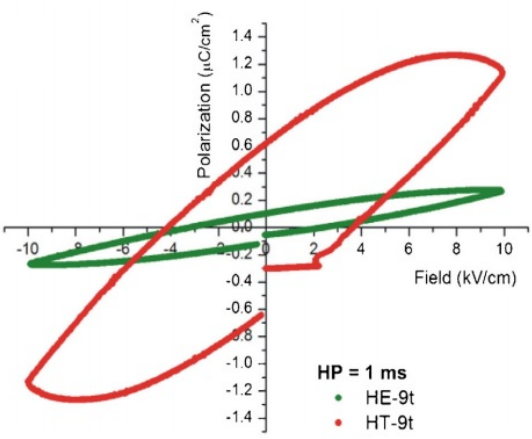
pri čemu je α atomska polarizabilnost, a E_{loc} lokalno električno polje koje se može rastaviti na tri doprinosa: prosječno polje koje polarizira cijeli sustav, polje stvoreno jediničnim ćelijama u neposrednom okruženju i polje polarizacije materijala koje dolazi od udaljenih jediničnih ćelija. Veza između dielektrične konstante ϵ i atomske polarizabilnosti α je dana Clausius-Mossoti relacijom:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{\alpha(\omega)}{3\epsilon_0 V_c} = \frac{N\alpha(\omega)}{3\epsilon_0} \tag{2.37}$$

gdje je N broj jediničnih ćelija u jedinici volumena, a V_c volumen jedinične ćelije. Atomska polarizabilnost zapravo potječe od polarizacije pojedinih atoma i iona, od pomicanja različito nabijenih iona od simetričnog položaja i od rotacije molekula u električnom polju koje već imaju električni dipolni moment.

2.6 Feroelektričnost

Feroelektričnost je svojstvo pojedinih materijala koji imaju spontani električni moment i bez prisustva električnog polja, koji se može orijentirati primjenom električnog polja [3]. Materijale kod kojih je polarizacija proporcionalna vanjskom električnom polju nazivamo dielektricima, međutim postoje i materijali gdje je ta veza nelinearna. Takve materijale nazivamo paraelektricima i feroelektricima. Feroelektrici zadrže spontanu polarizaciju i nakon što isključimo električno polje te njihovo ponašanje u električnom polju čini krivulju histereze, kao i kod feromagneta. Ponašanje feroelek-



Slika 2.5: Feroelektrično ponašanje $BiFeO_3$ [4]

trika je prikazano na slici 2.5.

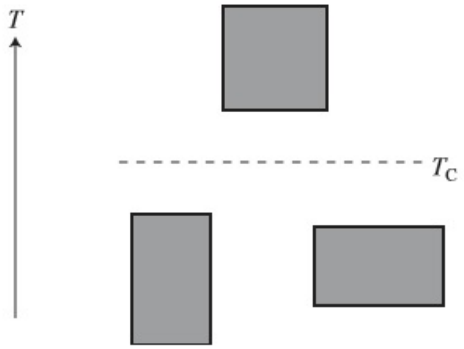
3 Multiferoici

Multiferoici su materijali koji istovremeno imaju dvije ili više od sljedećih spontanih uređenja: feroelastičnost, magnetsko uređenje, feroelelektričnost, ferotoroidalnost.

Feroelastici su materijali koji imaju spontanu deformaciju koju je moguće mijenjati sa primijenjenim mehaničkim naprezanjem. Javlja se kada materijal ima dvije ili više orijentacijskih stanja koja su identična u kristalnoj strukturi kada ne postoji primijenjeno mehaničko naprezanje. Primjenom mehaničkog naprezanja jedno od tih stanja će biti preferirano i doći će to preskakanja iz jednog u drugo stanje. Jednostavni prikaz ove pojave se nalazi na slici 3.1. Ispod Curieve temperature T_C sistem je kubičan, ispod Curieve temperature T_C sistem je tetragonalan sa dva jednako vjerojatna stanja (imaju istu energiju kada nema primijenjenog mehaničkog naprezanja).

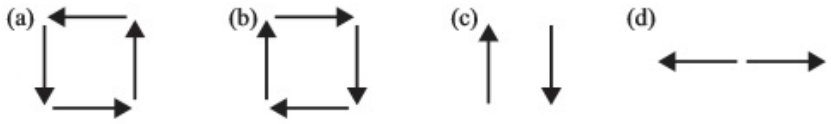
Istovremeno naprezanje i postojanje spontane polarizacije omogućuje takvim materijalima široku upotrebu u sustavima gdje je potrebno elastičnu energiju pretvarati u električnu i obrnuto [5]. Primjer feroelastičnog materijala je intermetalik NiTi koji ima strukturni fazni prijelaz iz kubnog u monoklinski martenzitni, pri niskim temperaturama sa jako deformiranom jediničnom ćelijom.

Da bi objasnili što su ferotoroidalni materijali prvo treba objasniti što je magnetski toroidalni moment. Magnetski toroidalni moment je uglavnom povezan sa prstenas-



Slika 3.1: Shematski prikaz feroelastičnog faznog prijelaza [1]

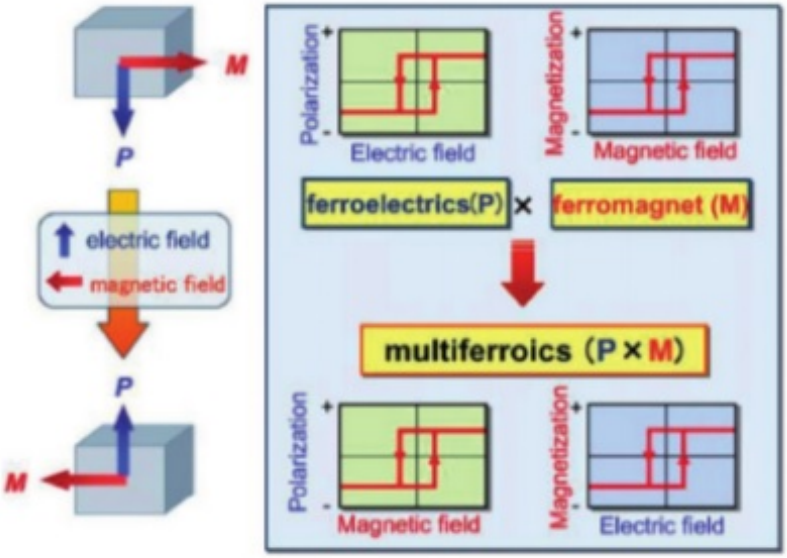
tim i kružnim rasporedom spinova, kao na slici 3.2. Dok su feroelastici invarijantni na vremensku i prostorne simetrije, te feromagneti i feroelektrici invarijanti na samo jednu ili drugu simetriju, ferotoroidalni materijali nisu invarijantni niti na jednu od tih simetrija. Spontani toroidalni moment je onda moguće mijenjati sa električnim ili magnetskim poljem, što još uvijek nije potvrđeno eksperimentalno.



Slika 3.2: Jednostavan raspored magnetskih momenata. a), b) i c) posjeduju toroidalni moment, d) nema toroitalni moment [1]

U zadnje vrijeme magnetoelektrični multiferoici su privukli dosta pažnje znanstvene zajednice. U ovim materijalima naročito je pogodno ako su magnetizacija i električna polarizacija povezani, što znači da je magnetizaciju moguće mijenjati pomoću električnog polja i obrnuto, kako je prikazano na slici 3.3.

Ovo svojstvo multiferoika je bitno zato što u informatičkoj tehnologiji, magnetoelektrični materijali mogu naći primjenu u višestanjskim memorijama ili u uređajima koji štede energiju zapisujući informaciju električnim umjesto magnetskim poljem. Postoje različiti materijali koji pokazuju ta svojstva, od oksida među kojima su najpoznatiji: $BiFeO_3$, $TbMnO_3$, $HoMn_3O_5$, $LuFe_2O_4$, $Ni_3B_7O_{13}I$, do metaloorganskih spojeva poput: $[(CH_3)_3NH_2]Mn(HCOO)_3$, $[Mn_3(HCOO)_6](C_2H_5OH)$, $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$ ili $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$.



Slika 3.3: Shematski prikaz feromagnetskih i feroelektričnih histereza i utjecaj električnog i magnetskog polja na oba uređenja [5]

3.1 Magnetoelektrični efekt

Magnetoelektrični efekt opisuje vezanje između električnog i magnetskog polja unutar materijala te ga možemo shvatiti pomoću Landauove teorije.
Prvo napišemo izraz za razvoj slobodne energije $F(E,H)$:

$$F(E,H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j - \alpha_{ij}E_iH_j - \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k - \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k - ... \tag{3.1}$$

gdje je F_0 slobodna energija osnovnog stanja, (i,j,k) prostorne koordinate, P_i^s i M_i^s komponente spontane polarizacije i magnetizacije, E_i i H_i električno i magnetsko polje u i smjeru, ϵ_0 i μ_0 dielektrična i magnetska susceptibilnost vakuuma, ϵ_{ij} i μ_{ij} tenzori drugog ranga dielektrične i magnetske susceptibilnosti, ϵ_{ijk} i μ_{ijk} tenzori trećeg ranga dielektrične i magnetske susceptibilnosti te α_{ij} komponenta tenzora koji je povezan sa linearnim magnetoelektričnim efektom te je zaslužan za induciranje magnetizacije električnim polje i induciranjem polarizacije magnetskim poljem.
Magnetizaciju dobivamo kao:

$$M_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0\mu_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}H_jE_i + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + ... \tag{3.2}$$

i polarizaciju kao :

$$P_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk} H_j H_i + \gamma_{ijk} H_i E_j + ... \tag{3.3}$$

Postoji gornja granica vrijednosti magnetoelektričnog efekta, koja je eksperimentalno potvrđena [6], te je određena sa:

$$\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ii}\mu_{jj} \tag{3.4}$$

tj ako želimo napisati pomoću općenitog prikaza električne i magnetske susceptibilnosti:

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \tag{3.5}$$

3.2 Nekompatibilnost magnetskog i feroelektričnog uređenja

Da bi materijal imao feroelektrično uređenje potrebno je formiranje ne-centrosimetričnog električnog dipolnog momenta unutar materijala. Ovo se postiže sa relativnim pomicanjem aniona i kationa jednih od drugih. Isto tako taj električni dipolni moment se mora moći mijenjati primjenom električnog polja. Zato se većina feroelektrika u osnovnom stanju može shvatiti kao niz malih električnih dipola koji su nastali atomskim pomacima iz centrosimetrične paraelektrične faze koju materijal ima iznad Curieve temperature. Ovakva polarna faza se najčešće stabilizira sa formiranjem kemijske veze koja zahtjeva prazne d-orbitale. Ovo pak znači da ne postoje elektronski spinovi koji bi bili zaslužni za magnetizam(polupopunjene d ili f-orbitale)! Detaljnije je objašnjeno u [7], a prikaz se može naći i u [8]. Iako se na prvi pogled čini da je ovakav materijal nemoguć, postoje materijali koji ipak pokazuju oba svojstva. Djelimo ih na multiferoike tipa I i tipa II.

3.3 Multiferoici tipa I

Multiferoici tipa I su najbrojnija skupina multiferoika. Temperatura feroelektričnog i magnetskog uređenja im je najčešće visoko iznad sobne temperature te bi ih to svojstvo činilo dobrim kandidatima za tehnološku primjenu kada taj magnetoelektrični

efekt ne bi bio jako slab. Četiri najvažnije skupine multiferoika tipa I su [9] : Multiferoični perovskiti, feroelektrici uzrokovani usamljenim parovima elektrona, multiferoici bazirani na efektu geometrijske frustracije, feroelektrici uzrokovani uređenjem naboja.

3.3.1 Multiferoični perovskiti

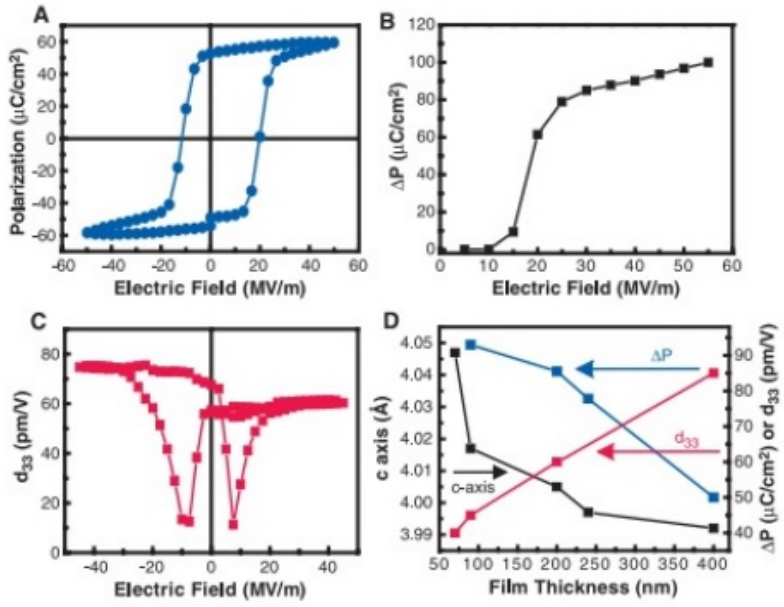
Multiferoični perovskiti su oksidi tipa ABO_3 koji sadrže više zasebnih funkcionalnih jedinica. Ovo znači da im električno i magnetsko uređenje ne dolaze iz istog izvora te se na taj način izbjegava problem nekompatibilnosti električnog i magnetskog uređenja kada ona kao izvor imaju jednu vrstu iona. Najčešće se koriste necentrosimetrične jedinice koje su povezane sa jakim dielektričnim odzivom i feroelektričnosti i jedinice koje su zaslužne za magnetski moment. Spojevi koji vode na feroelektrične deformirane strukture su najčešće oni u čije se A-lokacije smještaju kationi sa elektronskom konfiguracijom ns^2 kao Bi^{3+} i Pb^{3+} te se na B-lokacije smještaju magnetski ioni koji su zaslužni za magnetsko uređenje. U ovakvim spojevima vezanje magnetizacije M i polarizacije P je slabo, ali unatoč tome, vezanje postoji oko temperature prijelaza i potvrđeno je eksperimentalno [10] te je vidljivo iz izraza za termodinamički potencijal prema Ginzburg-Landau-Devonshire teoriji [11]:

$$\Phi = \Phi_0 + aP^2 + \frac{b}{2}P^4 - PE + a'M^2 + \frac{b'}{2}M^4 - MH + \gamma P^2 M^2 \tag{3.6}$$

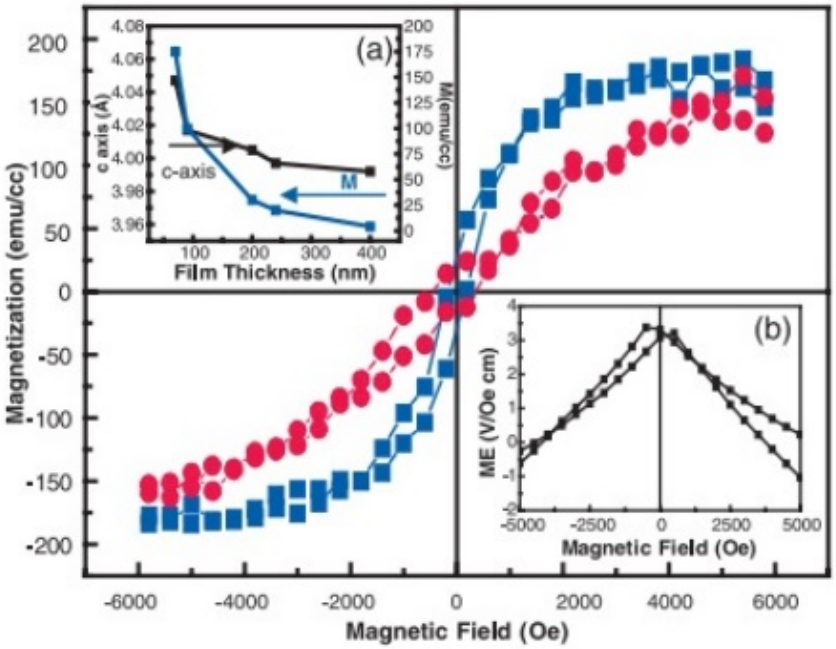
gdje je Φ_0 referentni potencijal i a, a', b, b', γ funkcije temperature. Član vezanja između P i M je dan sa $\gamma P^2 M^2$.

3.3.2 Feroelektričnost uzrokovana usamljenim parovima elektrona

Materijali u kojima se javlja ovaj efekt su perovskiti sa općenitom formulom ABX_3. Usamljeni parovi elektrona na A kationu utječu na geometriju BX_3 aniona što rezultira sa feroelektričnosti. Najpoznatiji takvi materijali su $BiFeO_3$ i $BiMnO_3$ kod kojih se javlja antiferomagnetizam i feroelektričnost. Ponašanje električne polarizacije i magnetizacije tankog filma $BiFeO_3$ je prikazano na slikama 3.4 i 3.5.



Slika 3.4: Ponašanje električne polarizacije tankog filma $BiFeO_3$ [12]



Slika 3.5: Ponašanje magnetizacije tankog filma $BiFeO_3$ [12]

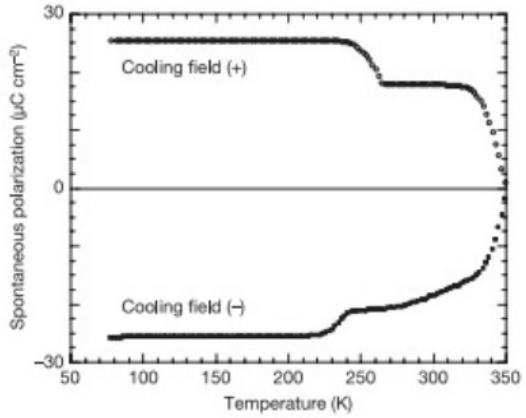
3.3.3 Multiferoici bazirani na efektu geometrijske frustracije

Kod ovih multiferoika feroelektričnost se javlja pomoću strukturnog faznog prijelaza na visokim temperaturama. Klasični primjeri su heksagonski, manganitni spojevi rijetkih zemalja $RMnO_3$ (gdje je R: Ho-Lu, Y). Strukturni prijelaz omogućuje smanjivanje simetrije pri čemu se MnO_5 bipiramide naginju i uzrokuju valovito uređenje R-slojeva. Najpoznatiji primjer ovakvog multiferoika je $YMnO_3$ gdje dugodosežna

dipol-dipol interakcija i rotacija kisikovih atoma stvara stabilan feroelektrik.

3.3.4 Multiferoici bazirani na uređenju naboja

U magnetskim materijalima određeni necentrosimetrični raspored iona uzrokuje feroelektričnost. Ovakvo ponašanje je uočeno kod materijala sa prijelaznim metalima koji mogu imati različite valencije. Poznati multiferoik ovog tipa je $LuFe_2O_4$. Ponašanje električne polarizacije $LuFe_2O_4$ je prikazano na slici 3.6.



Slika 3.6: Ponašanje električne polarizacije $LuFe_2O_4$ [13]

3.4 Multiferoici tipa II

Postoje i multiferoici kod kojih feroelektričnost postoji samo u magnetski uređenom stanju. Njih nazivamo multiferoicima tipa II i u zadnje vrijeme su postali jako zanimljivi znanstvenoj zajednici. Primjeri ovakvih materijala su: $TbMnO_3$, $DyMnO_3$, $TbMn_2O_5$. Feroelektričnost se inducira pomoću dugodosežnog magnetskog uređenja gdje u rasporedu magnetskih dipola ne postoji zrcalna simetrija. Multiferoike tipa II možemo podijeliti, s obzirom na mehanizme multiferoičnog ponašanja, na dvije grupe: spiralne multiferoike i kolinearne magnetske strukture.

3.4.1 Spiralni multiferoici

Pošto multiferoik ima i električno i magnetsko uređenje nužan je lom prostorne i vremenske simetrije.

Najniži član magnetoelektričnog vezanja mora biti kvadratičan u M pošto vremenska inverzija $t \rightarrow -t$ transformira $M \rightarrow -M$, član P^2M^2 ne pridonosi magneto-

električnom učinku zato jer njega poništava energija deformacije kristalne rešetke (proporcionalna sa P^2). Ako je funkcija magnetizacije ovisna o prostornoj koordinati biti će moguće i magnetoelektrično vezanje trećeg reda.
Kod kubnih struktura Landauovu slobodnu energiju možemo zapisati kao [14]:

$$\Phi_{ME}(r) = P \cdot \{\gamma \nabla M^2 + \gamma'[M(\nabla \cdot M) - (M \cdot \nabla) \cdot M] + ...\} \tag{3.7}$$

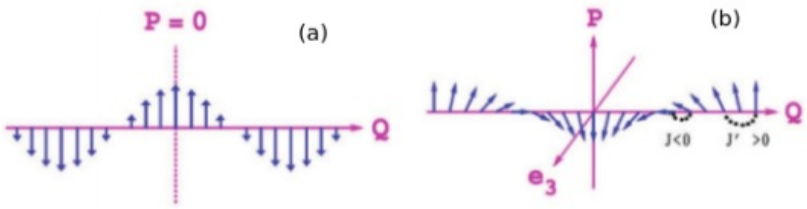
pri čemu vrijedi da su polarizacija P i magnetizacija M vektori ovisni o prostornim koordinatama a γ i γ' konstante vezanja. Uključivanjem članova koji su povezani sa polarizacijom i minimizacijom energije po P dobivamo:

$$P = \gamma' \chi_e [M(\nabla \cdot M) - (M \cdot \nabla) M] \tag{3.8}$$

gdje je χ_e dielektrična susceptibilnost, stoga možemo zaključiti da će spinski frustrirani sustavi preferirati prostornu nehomogenost magnetizacije te, vjerojatno, voditi na multiferoičnost.
Kao primjer možemo uzeti spinski lanac u jednoj dimenziji (slika 3.7), gdje najbliži susjedi međudjeluju feromagnetski ($J > 0$) a drugi najbliži susjedi antiferomagnetski ($J' < 0$, $|J'/J| > 1/4$). Hamiltonijan možemo napisati kao:

$$\mathcal{H} = -\sum_n [J \cdot S_n \cdot S_{n+1} + J' \cdot S_n \cdot S_{n+2}] \tag{3.9}$$

pri čemu je n položaj u lancu.



Slika 3.7: Magnetsko uređenje 1-D lanca: a)sinusoidalno i B) spiralno [14]

Osnovno frustrirano uređenje je opisano pomoću spinskog magnetskog vala (engl. Spin Density wave(SDW)) te se piše kao:

$$S_n = S_1 e_1 cosQ \cdot r + S_2 e_2 sinQ \cdot r \tag{3.10}$$

pri čemu su e_1 , e_2 i e_3(vektor oko kojeg spin rotira) vektori ortogonalne baze a Q valni vektor čija je vrijednost $cos(Q/2) = -J'/(4J)$.
Do induciranja feroelektričnosti ne dolazi kada je $S_1 = 0$ ili $S_2 = 0$, jer tada jednadžba 3.10 opisuje sinusoidalni val te vrijedi invarijantnost na prostornu simetriju $r \rightarrow -r$. U slučaju kada je $S_1 \neq 0$ i $S_2 \neq 0$, jednadžba 3.10 opisuje spiralno spinsko uređenje(SDW) sa rotacijom oko e_3 osi. Ono lomi i vremensku i prostornu simetriju pa možemo izraziti polarizaciju koja je okomita na vektore e_3 i Q:

$$\bar{P} = \frac{1}{V} \int d^3x P = \gamma' \chi_e S_1 S_2 [e_3 \times Q] \tag{3.11}$$

Ovaj model možemo proširiti i na dvodimenzionalni i na trodimenzionalni sustav. Postoje dva najvažnija modela koja opisuju magnetoelektrično vezanje kod spiralnih magnetskih sistema: inverzni Dzyaloshinskii-Moriya (DM) model i model spinskih struja (KNB model).

Inverzni Dzyaloshinskii-Moriya model Dzyaloshinskii je 1957., promatrajući simetrije, utvrdio da se slabi feromagnetizam može javljati u antiferomagnetskim spojevima poput Fe_2O_3, ali ne i kod izostrukturnih oksida poput Cr_2O_3. Njegov prijedlog se sastojao od invarijantnog razvoja slobodne energije:

$$E_{DML} = D \cdot (M \times L) \tag{3.12}$$

D je vektor ovisan o materijalu, M je magnetizacija a L antiferomagnetski parametar uređenja.
Morya je zatim zaključio da se invarijantnost može postići sa asimetričnim mikroskopskim vezanjem lokaliziranih magnetskih momenata S_i i S_j:

$$E_{ij}^{DM} = d_{ij} \cdot (S_i \times S_j) \tag{3.13}$$

Ovim modelom uspjelo se objasniti pojavu feroelektričnosti kod $TbMnO_3$ [15].

Model spinskih struja Model spinskih struja ili KNB model [16] (Katasura,Nagaosa i Balatsky) je jednodimenzionalni model spinskog lanca. Spinsku struju od n do $n+1$ čvora izrazimo kao:

$$j_{n,n+1} \propto S_n \times S_{n+1} \tag{3.14}$$

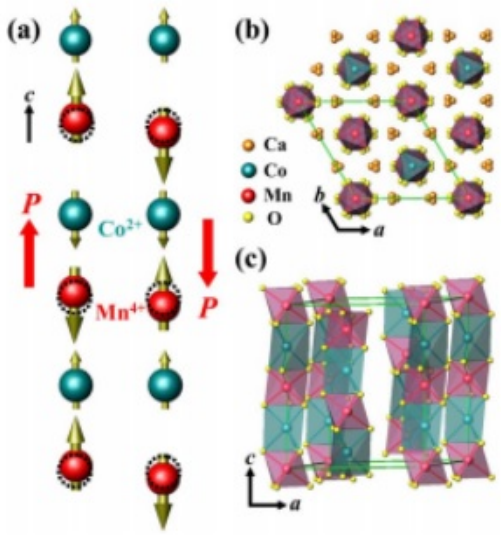
Što znači da precesija spina S_n ovisi o polju koje stvara S_{n+1}. Inducirani električni dipolni moment između dva čvorišta, uz pomoć DM interakcije, je onda dan sa:

$$P_{n,n+1} \propto r_{n,n+1} \times j_{n,n+1} \tag{3.15}$$

pri čemu je $r_{n,n+1}$ vektor čija orijentacija gledo od čvora n prema $n+1$.

3.4.2 Kolinearne magnetske strukture

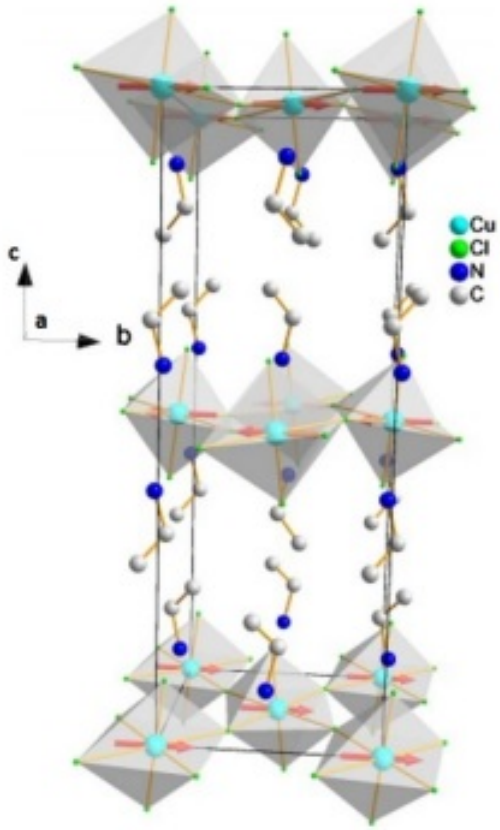
Kolinearne magnetske strukture su grupa multiferoika koja posjeduje magnetsko i feroelektrično uređenje. Zbog različitog magnetskog vezanja na čvorištima dolazi do međudjelovanja izmjene koje za posljedicu ima javljanje polarizacije. Primjer multiferoika sa kolinearnom magnetskom strukturom je Ca_3CoMnO_6. Prikazan je na slici 3.8 :



Slika 3.8: Struktura Ca_3CoMnO_6: a) Isingovi lanci Co^{2+} i Mn^{4+} iona sa izmjeničnim uređenjem, b) ravnotežni položaji iona, c) Kristalna struktura pri čemu su zelene crte bridovi jedinične kristalografske ćelije [17]

Na visokim temperaturama postoji inverzijska simetrija te se polarizacija ne javlja. Na niskim temperaturama dolazi do slamanja inverzijske simetrije te spinovi formiraju magnetsku strukturu (↑↑↓↓).

4 Svojstva $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ i mjereni uzorci



Slika 4.1: Kristalna struktura spoja na 300 K [18].

$CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ je metalo-organski spoj čija se struktura (prikazana na slici 4.1 [18]) sastoji od slojeva $CuCl_4$ oktaedara na koje su vezani organski lanci smješteni između slojeva.

Uzorak je sintetiziran sporim isparavanjem otopine $CuCl_2$ i soli $C_2H_5NH\ _3Cl$ u stehiometrijskom omjeru 1:2. Difrakcijom X zrakama na monokristalu utvrđena je struktura spoja te su podaci prikazani u tablici 4.1 [18]. Zbog Jahn-Teller efekta [19], koji je čest u Cu^{2+} kompleksima, oktaedri u anorganskoj ravnini su nagnuti, čineći namreškanu ravninu. Jahn-Teller efekt je pojava geometrijskog pomaka molekula i iona te je uzrokovan sa elektronskom konfiguracijom same molekule. Nelinearne molekule sa prostorno degeneriranim osnovnim stanjem će napraviti geometrijske pomake kako bi uklonile tu degeneraciju i time smanjile ukupnu energiju sustava.

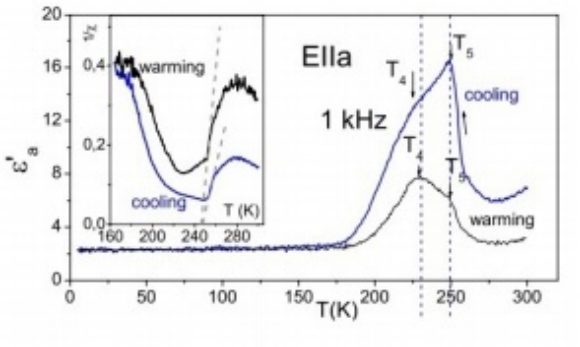
$CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ karakterizira niz električnih faznih prijelaza i jedan magnetski

fazni prijelaz. Električni fazni prijelazi su većinom povezani s promjenom u položaju organskih lanaca dok magnetski fazni prijelaz potječe od Cu-Cl_4 oktaedara. Orbitale susjednih metalnih iona su međusobno okomite i spinovi koriste Cu-Cl-Cu most za superizmjenu što vodi do feromagnetskog uređenja ispod 10.2 K u $CuCl_4$ ravnini i slabog antiferomagnetskog međudjelovanja među ravninama $CuCl_4$. Unatoč malom omjeru konstanti vezanja spinova unutar ravnina J i među ravninama J', $\left(\frac{J'}{J} \approx -8 \times 10^{-4}\right)$, magnetska susceptibilnost poprima oblik trodimenzionalno uređenog antiferomagnetskog niza feromagnetskih slojeva. Ovo je posljedica superpozicije feromagnetskog međudjelovanja unutar ravnine sa slabim antiferomagnetskim uređenjem nepopunjenih orbitala Cu^{2+} iona na susjednim ravninama.

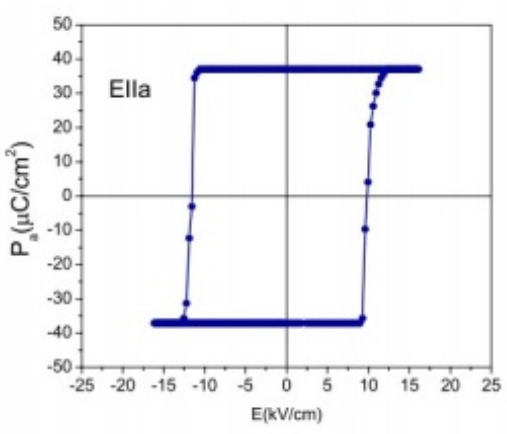
	$T = T_{sobna}$
Prostorna grupa	Pbca
a	7.47
b	7.35
c	21.18
V	1162.9

Tablica 4.1: Strukturni parametri na sobnoj temperaturi u Angstremima

Promatrajući dielektričnu susceptibilnost utvrđeno je da postoje dva odvojena maksimuma na temperaturama nazvanima $T_4 = 232K$ i $T_5 = 247K$ koji se javljaju zbog različitih strukturnih uređenja karakterističnih za ovaj spoj. Strukturna uređenja spoja su zapravo različiti načini usmjeravanja organskih lanaca, ima ih četiri i nalaze se na: 232 K, 330 K, 356 K i 364 K. Povezanost električnih svojstva sa usmjerenjem organskih lanaca otvara mogućnost utjecaja na električna svojstva pomoću zamjene našeg organskog lanca sa nekim drugim organskim lancima poput fenil-etil-amonijevih prstenova. Analizom inverzne dielektrične susceptibilnosti ϵ^{-1} [20] u ovisnosti o temperaturi T pokazalo se da spoj iznad T_5 poštuje Curie-Weissov zakon te da linearnom ekstrapolacijom ϵ^{-1} u blizini faznog prijelaza (250-255K) siječe x os na temperaturi $T_5 = 247K$ u grijanju i hlađenju. Hlađenjem uzorka od 300-5K javlja se velika električna polarizacija $P_a = 18\ \mu$ C/cm^2 na $T < T_5$. Grafovi prethodnih istraživanja su prikazani na slici 4.2 i slici 4.3.



Slika 4.2: Temperaturna ovisnost dielektrične permitivnosti ϵ'_a o temperaturi u blizini faznog prijelaza [20]

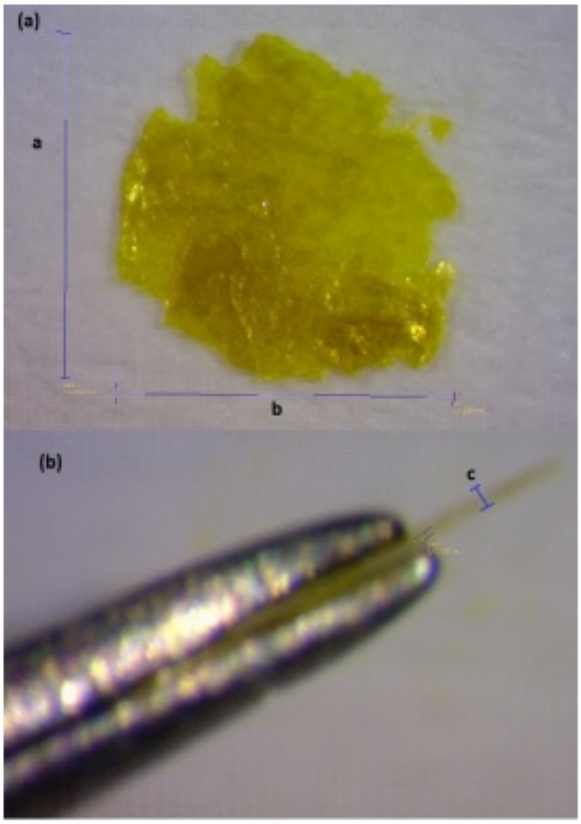


Slika 4.3: Feroelektrična histereza na 77K [20]

4.1 Ispitivani uzorci

Mjerenja su izvršena na uzorcima koji su sintetizirani na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno matematičkog fakulteta. Sintezu je izvšila doc.dr.sc. Mirta Rubčić unutar projekta FerMaEl.

Mjereni uzorci su bili tanki listići $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$. Izgled jednog od listića, sa a,b i c smjerom, je prikazan na slici 4.4. Da bi se dobio veći magnetski odziv listići su bili naslagani jedan na drugi i obloženi parafinom. Pogodno je što je kristalna os c uvijek okomita na listić, dok se a i b smjerovi nalaze u ravnini listića. Iako su listići bili polikristali primjećeni su preferirani smjerovi magnetizacije što ukazuje na sličnost monokristalnom ponašanju. Mjerenjima koja su izvršena okomito na listić dobijemo magnetizaciju u c smjeru dok pri mjerenjima koja su izvršena paralelno s listićem dobivamo magnetizaciju u ab ravnini te zbog miješanja a i b smjera nemožemo precizno razdvojiti ta dva smjera.



Slika 4.4: Listić $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ sa prikazanim: (a) a i b smjerom i (b) c smjerom

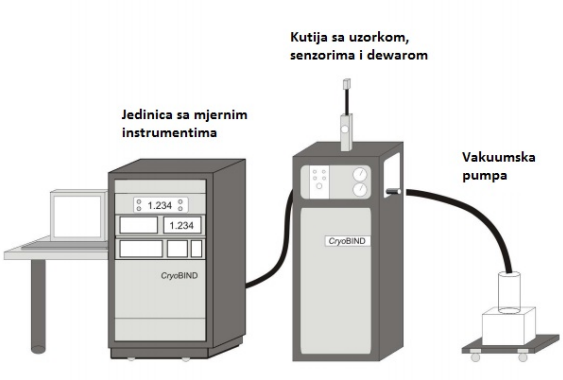
5 Eksperimentalni postav

Mjerenja su vršena CryoBIND AC susceptometrom i MPMS5 magnetometrom(Magnetic Property Measurement System) na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava.

5.1 AC susceptometar

Izmjenični AC susceptometar tvrtke CryoBIND [21] se sastoji od dva glavna dijela: a) postava sa uzorkom, senzorima i dewarom i b) od jedinice sa mjernim i kontrolnim instrumentima. Shematski prikaz je dan na slici 5.1. Sustav također ima i vakuumsku pumpu koja stvara vakuum u prostoru za uzorak i svim ostalim potrebnim mjestima.

Detekcijski sustav instrumenta se nalazi u kutiji sa uzorkom,senzorima i dewarom. Od tamo signal se prenosi na jedinicu sa mjernim i kontrolnim instrumentima gdje se signal obrađuje i prikazuje.



Slika 5.1: Shematski prikaz CryoBINDovog AC susceptometra [21]

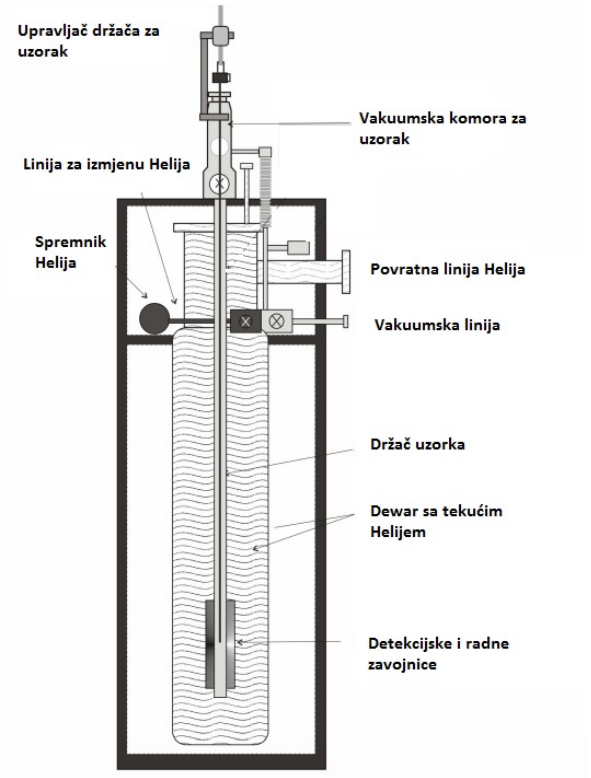
5.1.1 Postav sa uzorkom, senzorima i dewarom

Postav se sastoji od sljedećih funkcionalnih elemenata, koji su prikazani na slici 5.2:

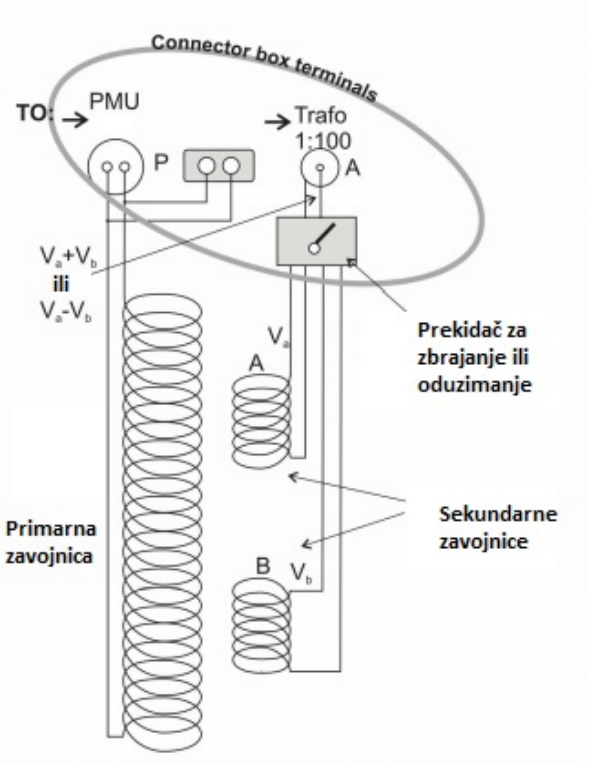
- Dewar sa tekućim Helijem
- Povratna linija za Helij
- Vakuumska komora za uzorak
- Radne i detekcijske zavojnice
- Držač uzorka
- Vakuumska linija
- Linija za izmjenu Helija
- Upravljač držača za uzorak
- Kutija koja služi kao referenca za temperaturu i električnu vodljivost

Bitno je naglasiti da su zavojnice vrlo precizno napravljene da bi mjerile mali signal koji dolazi od uzorka. Sustav zavojnica je prikazan na slici 5.3 te se sastoji od primarne i sekundarnih zavojnica.

Sekundarne zavojnice su identične, signal uzorka se mjeri samo na jednoj zavojnici a druga zavojnica je uvijek prazna. Oduzimanjem signala izmjerenih na obje zavojnice dobiva se doprinos mjerenog uzorka. Obje zavojnice se nalaze na istoj temperaturi kako bi mjerenja imala što veću stabilnost. Sekundarne zavojnice su najbitniji element mjernog postava tako da su napravljene sa velikom pažnjom.



Slika 5.2: Shematski prikaz kutije sa uzorkom,senzorima i dewarom [21]



Slika 5.3: Shematski prikaz radnih i detekcijskih zavojnica [21]

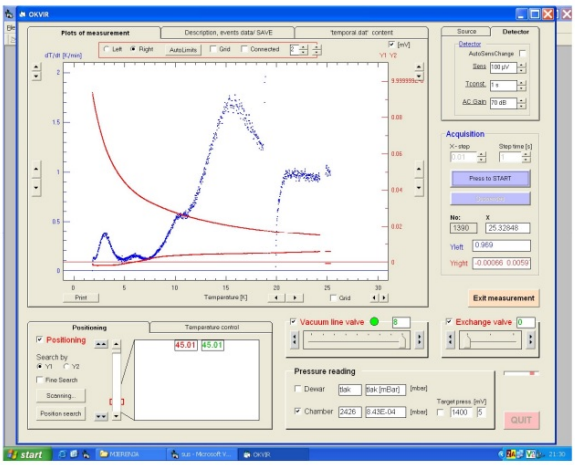
5.1.2 Jedinica sa mjernim i kontrolnim instrumentima

Jedinica sa mjernim i kontrolnim instrumentima sadrži sav elektronički hardware koji je potreban za funkcioniranje uređaja i za obradu signala. Sastoji se od: digitalnog dvokanalnog lock-in pojačala, nanovoltmetra i tzv PMU uređaja(Power Management Unit).

5.1.3 Postupak mjerenja

Uzorak se namjesti na držač za uzorak te se držač montira unutar evakuiranog prostora, tako da se uzorak nalazi u komori za uzorak. Moguće je regulirati temperaturu unutar komore pomoću tekućeg dušika, tekućeg helija i tekućeg helija pod pritiskom. Na taj način možemo regulirati temperaturu u rasponima od: 78 K-400 K za tekući dušik, 4.2 K- 300 K za tekući helij i 1.6 K- 30 K za tekući helij vakumiranjem.
Postupak mjerenja počinje sa namještanjem DC i AC polja uređaja i frekvencije oscilira-nja AC polja. Isto tako je bitno namjestiti offset signala i fazu signala kako bi mogli očitati realnu i imaginarnu komponentu magnetske AC susceptibilnosti.

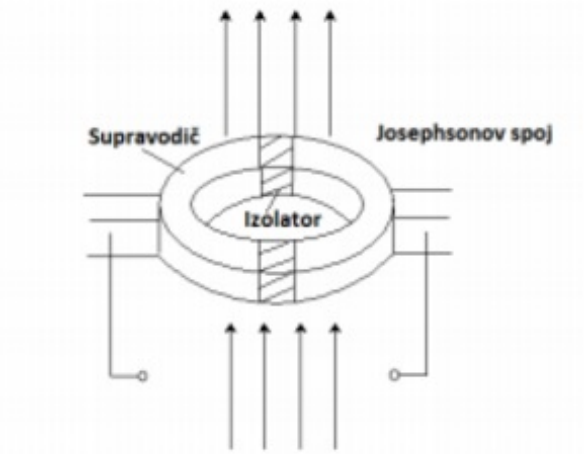
Signal se prenosi sa sekundarnih zavojnica na jedinicu sa mjernim i kontrolnim instrumentima koji obrađuju signal i prikazuju nam ga na računalu, kao što je prikazano na slici 5.4 .



Slika 5.4: Prikaz izgleda softwareskog outputa signala [21]

5.2 MPMS5 SQUID magnetometar

MPMS5 u sebi sadrži SQUID(Superconducting Quantum Interferometer Device) [22], koji pretvara induciranu struju u izlazni signal u kojem je sadržana informacija o magnetskom momentu uzorka. SQUID u sebi sadrži Josephsonov spoj koji je prikazan na slici 5.5. Princip rada Josephsonovog spoja se temelji na tuneliranju Cooperovih parova kroz izolator. Zatvorena strujna petlja koja sadrži Josephsonov spoj je jako osjetljiva na promjenu magnetskog toka kroz petlju te omogućava detekciju jako male promjene magnetskog polja.

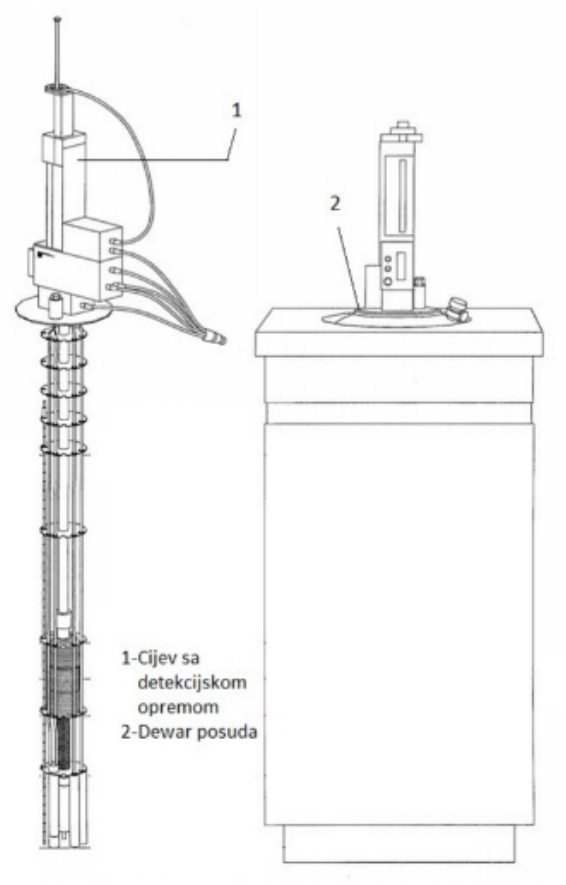


Slika 5.5: Josephsonov spoj

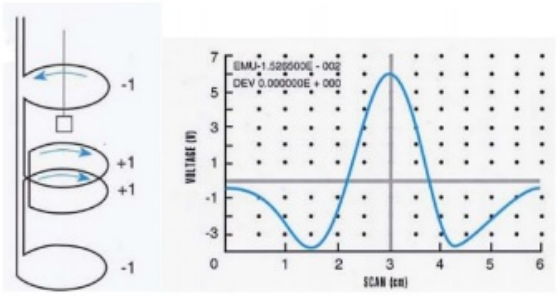
MPMS5 SQUID magnetometar možemo podijeliti na dva osnovna dijela(slika 5.6): a) postav sa detekcijskom opremom i b) Dewar posudu.

Postav sa detekcijskom opremom je uronjen u tekući helij i sastoji se od : jakog supravodljivog magneta koji može stvoriti polje do 5.5 T u oba smjera, detekcijske zavojnice, SQUID-a koji je povezan sa detekcijskom zavojnicom i obložen supravodljivim magnetskim štitom koji osigurava da vanjska magnetska polja ne mogu doći do uzorka. Svi supravodljivi dijelovi moraju biti uronjeni u tekući helij(4.2 K) kako bi mogli pravilno raditi. Uređaj može mjeriti u rasponu temperatura 2-400 K.
Prije početka mjerenja uzorak se stavi u plastičnu slamku te se slamka montira na nosač. Slamka u kojoj se nalazi uzorak je homogena pa ne utječe na mjerenja. Detekcijska zavojnica je supravodljiva zavojnica čiji je oblik prikazan na slici 5.7 te se postavlja u središte supravodljivog magneta da bi bila u što homogenijem magnetskom polju. Mjerenje se vrši tako da se uzorak pomiče kroz detekcijske supravodljive

zavojnice, induktivno spojene sa SQUID-om, pri čemu se inducira signal koji je prikazan na slici 5.7. MPMS5 Squid magnetometar dobiveni signal obrađuje tako da radi nelinearnu prilagodbu na signal kakav bi se inducirao u zavojnici prolaskom magnetskog dipola. Dobivena prilagodba služi za izračunavanje magnetskog momenta. Zbog SQUID detektora ovo je tip magnetometra s najvećom osjetljivošću.

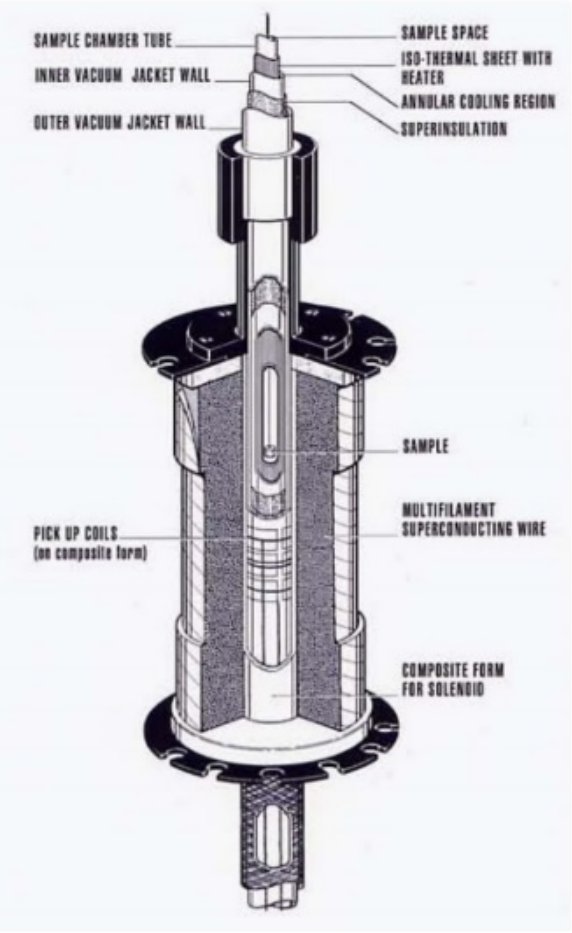


Slika 5.6: Dijelovi MPMS SQUID magnetometra [22]



Slika 5.7: Oblik detekcijske zavojnice i izlazni signal [22]

Supravodljivi magnet je solenoid sa spojenim krajevima i prikazan je na slici 5.8. Spajanjem vanjskog izvora na solenoid struja kroz zavojnicu stvara magnetsko polje uz zagrijan komad supravodljive žice na položaju spoja pri čemu položaj spoja postaje normalan. Kada se postigne željeno magnetsko polje vanjski izvor se isključi, prije čega se položaj spoja ohladi i ponovo postane supravodljiv te magnetsko polje postaje konstantno(u perzistentnom modu).



Slika 5.8: Presjek supravodljivog magneta [22]

6 Rezultati i rasprava

Mjerenja su izvršena na polikristalnim listićima $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ koji su bili zaljepljeni parafinom. Svojstva materijala su bila istraživana u istosmjernom (DC) i izmjeničnom (AC) magnetskom polju. Mjerenja su zatim uspoređena međusobno i sa prethodnim istraživanjima $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$.

6.1 DC mjerenja

DC mjerenja su izvršena na MPMS5 SQUID magnetometru te je promatrana ovisnost magnetizacije o temperaturi i ovisnost magnetizacije o magnetskom polju.

Temperaturna ovisnost je izmjerena za ab ravninu i c smjer kristala, pri istosmjernom magnetskom polju od 100 Oe te su izmjerene ZFC i FC krivulje.
ZFC(Zero Field Cooled) krivulje su krivulje koje su izmjerene nakon što je uzorak ohlađen bez polja i potom je uključeno magnetsko polje i mjereno tokom grijanja, dok su FC(Field Cooled) krivulje izmjerene sa uključenim magnetskim poljem u hlađenju i u grijanju. Hlađenjem u polju spinovi imaju manju vjerojatnost relaksacije u nasumičnom smjeru stoga se ZFC i FC krivulja ne preklapaju ispod temperature faznog prijelaza.

Kod proučavanja magnetske susceptibilnosti bitno je analizirati paramagnetsko stanje, što radimo pomoću Curie Weissovog zakona. Kod obrade podataka koristimo formulu:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} + D \tag{6.1}$$

Prilagodbom na eksperimentalne podatke možemo dobiti iznos Curieove konstante C, Weissovu temperaturu θ i dijamagnetski doprinos D u koji je uključena i konstantna magnetizacija pozadine.

Curieva konstanta u sebi sadrži efektivni magnetski moment atoma ili većih magnetskih jedinki, što možemo vidjeti iz jednadžbe 6.2:

$$\chi = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_BT} = \frac{C}{T} \tag{6.2}$$

pri čemu vrijedi da je $\mu_{eff}^2 = g^2 S(S+1)\mu_B^2$ efektivni magnetski moment, a N broj molekula spoja. Efektivni magnetski moment μ_{eff} onda možemo izraziti i kao :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N}C} \tag{6.3}$$

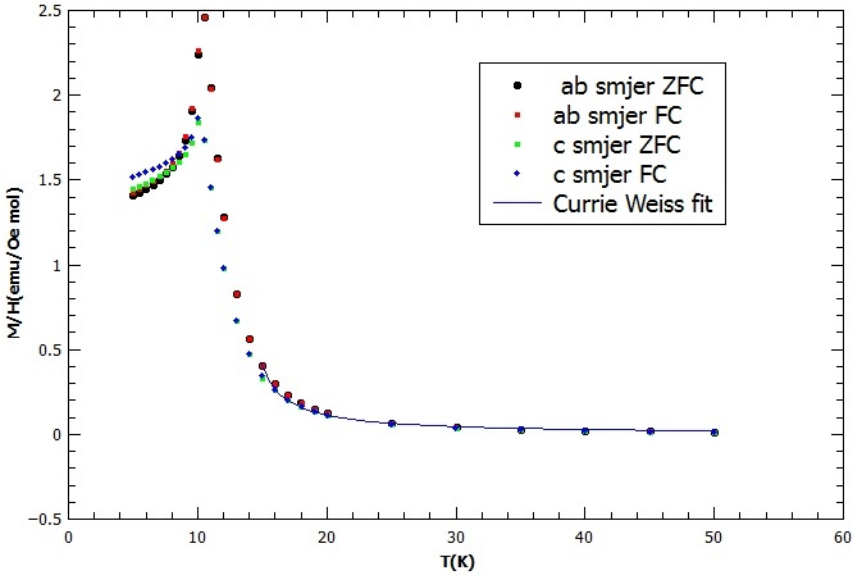
Dijamagnetski doprinos D je empirijski definirao 1947. Pascal i temelji se na pretpostavci da su dijamagnetski doprinosi pojedinih atoma aditivni:

$$\chi^D = kM_r \cdot 10^{-6}\frac{cm^3}{mol} \tag{6.4}$$

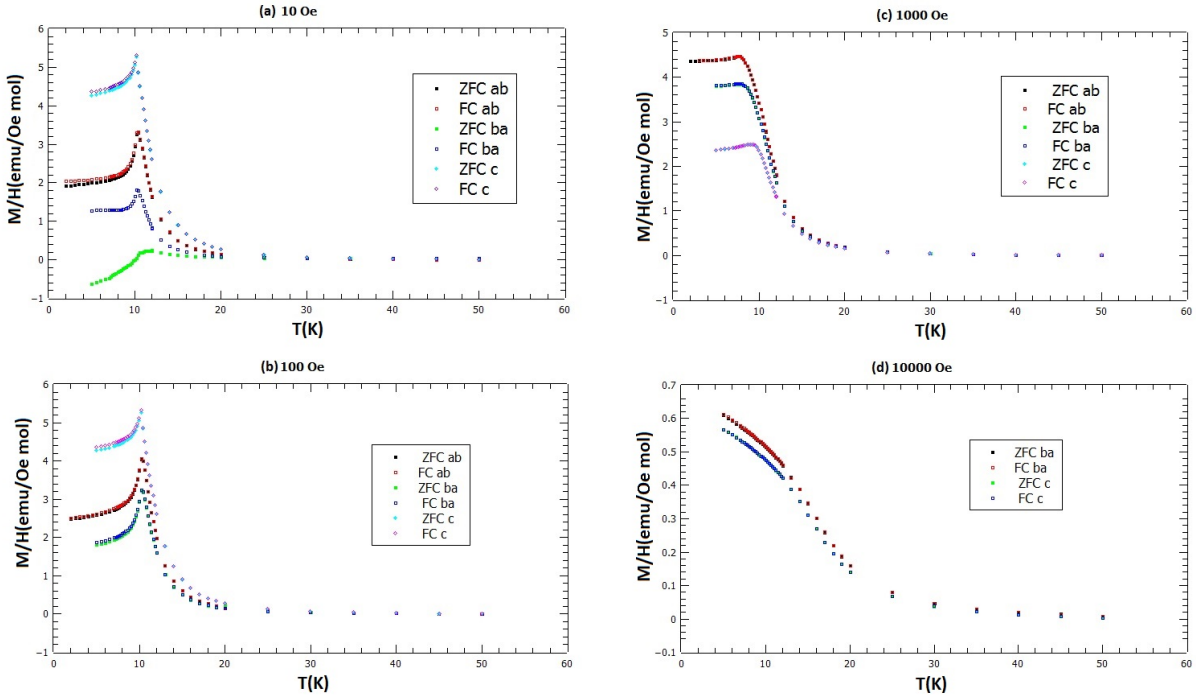
gdje je M_r molarna masa komponente, a k konstanta ovisna o tipu spoja.

Rezultati temperaturnih mjerenja su prikazani na slici 6.1, slici 6.2 i slici 6.3, na njima možemo primjetiti jasnu razliku u smjerovima te prisutnost šiljka što je karakteristično za antiferomagnete. Temperaturu faznog prijelaza možemo očitati sa slike te ona iznosi $T_N = 10.51$ K. Nagli pad susceptibilnosti ispod temperature faznog prijelaza je uzrokovan antiparalelnom orijentacijom spinova. Veća polja mogu okrenuti spinove u istom smjeru i na taj način izgladiti šiljak. Promatrajući sliku 6.2 vidimo da na 1000 Oe i na 10000 Oe krivulja za smjer polja c padne ispod krivulja a i b. Uzrok tome je način magnetskog uređenja i anizotropija spoja. Na manjim poljima je lakše okrenuti spinove za mali kut u smjeru c nego u smjerovima a i b. Na većim poljima je teže okrenuti spinove u smjeru c nego u smjerovima a i b. Polje od 10000 Oe je toliko jako da se spinovi okreću gotovo nezavisno o usmjerenju listića.

Curie-Weissova prilagodba nam daje Curievu konstantu $C = (0.49 \pm 0.04)$ emu K/(Oe mol) što odgovara spinu $S = 1/2$ po Cu^{2+} ionu uz g faktor $g = 2.21 \pm 0.07$, koliko je i uobičajeno za Cu^{2+} u oktaedarskom okruženju. Weissova temperatura dobivena prilagodbom je $\theta = (-13.17 \pm 0.01)$ K. Weissova temperatura je malo viša nego što je dobivena u prethodnim istraživanjima [23], što znači da je na toj temperaturi već uočljivo slabo međudjelovanje spinova te kako se približavamo maksimumu faznog prijelaza međudjelovanje postaje sve jače. Isto tako vidimo da je temperatura prijelaza negativna što nam ukazuje na antiferomagnetske interakcije. Na slici 6.3 je prikazana ovisnost magnetizacije o temperaturi i magnetskom polju, vidimo kako pojačavamo magnetsko polje da odziv magnetizacije poprima feromagnetski oblik u oba smjera, što je konzistantno sa magnetskim mjerenjima prikazanim na slici 6.4 i



Slika 6.1: Temperaturna ovisnost susceptibilnosti za a)ab ravninu i b)c smjer i nelinearna prilagodba

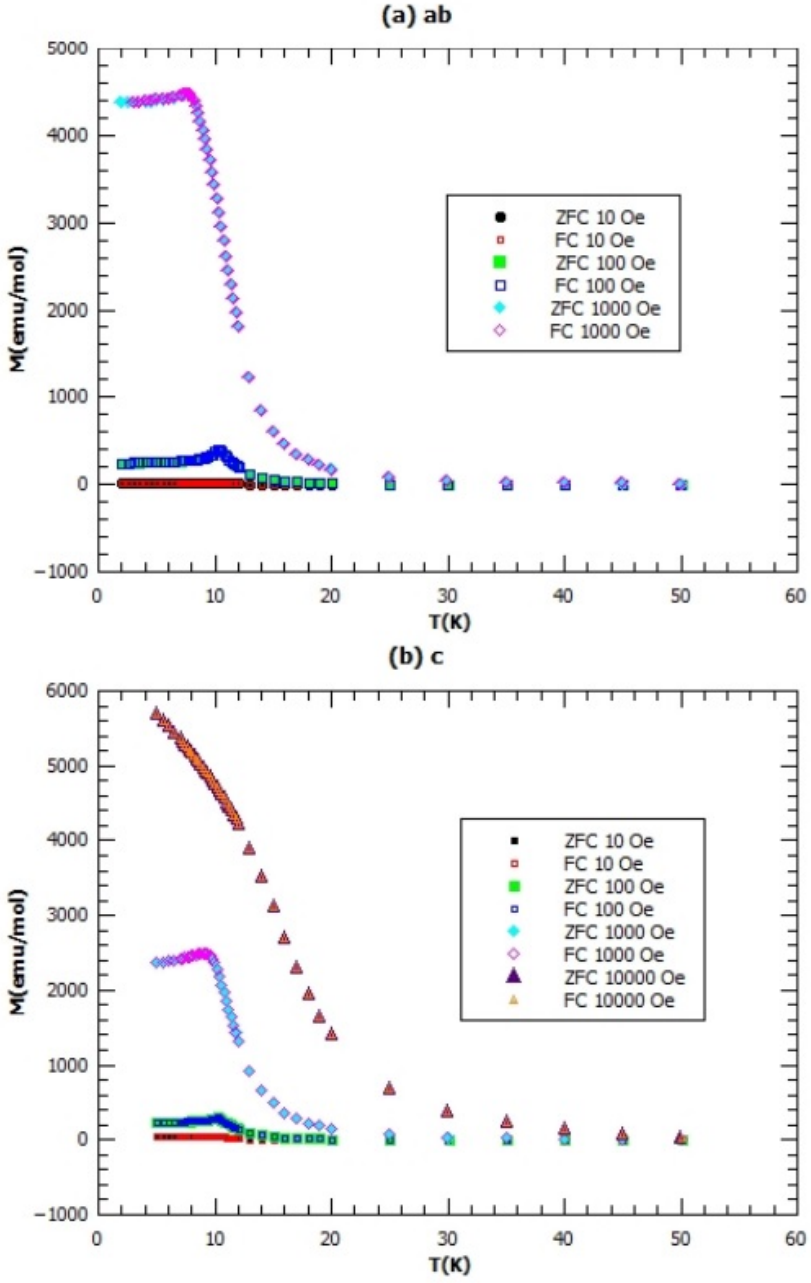


Slika 6.2: Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi i smjerovima za magnetska polja od a)10 Oe, b)100 Oe, c)1000 Oe i d)10000 Oe

postizanjem zasićenja od 1.2 μ_B po Cu^{2+} ionu na 2K.

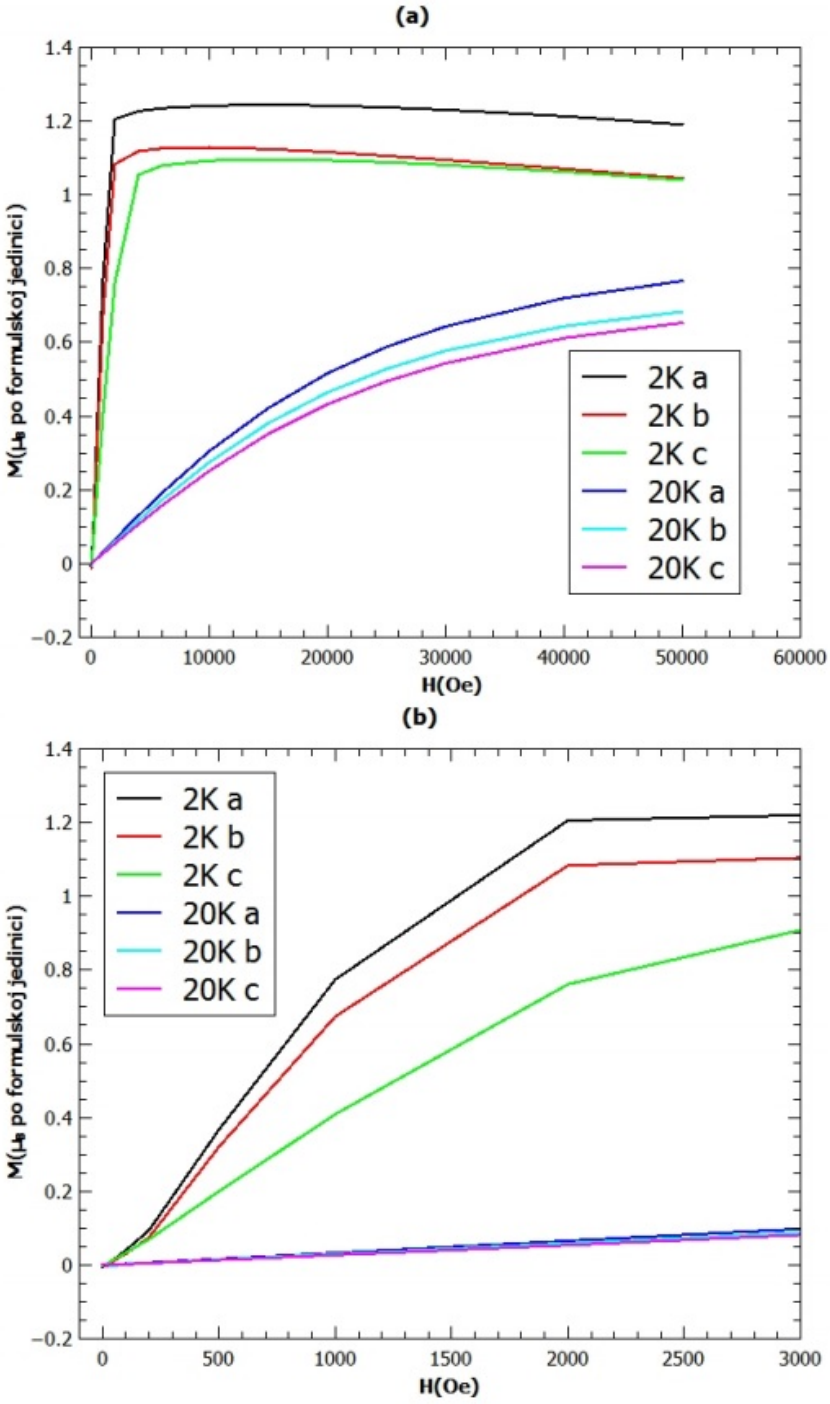
Mjerena je i ovisnosti magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju na različitim temperaturama i u različitim smjerovima. Rezultati su prikazani na slici 6.4.

Na temperaturama ispod faznog prijelaza (2K) magnetizacija vrlo brzo postiže



Slika 6.3: Ovisnost magnetizacije o temperaturi za a)ab ravninu i b)c smjer

zasićenu vrijednost te se vidi razlika u smjerovima koji pokazuju različit nagib krivulja. Oblik krivulja je feromagnetski unatoč tome što je interakcija između ravnina antiferomagnetska. Velika polja okrenu spinove u susjednim ravninama u istom smjeru te je izmjereni signal zato feromagnetskog oblika. Magnetizacija iznad faznog prijelaza(20 K) sporije raste zbog paramagnetskog ponašanja spoja na tim temperaturama. Krivulje magnetizacije u ovisnosti o magnetskom polju imaju blago padajući oblik na višim magnetskim poljima zbog dijamagnetskog doprinosa parafina.



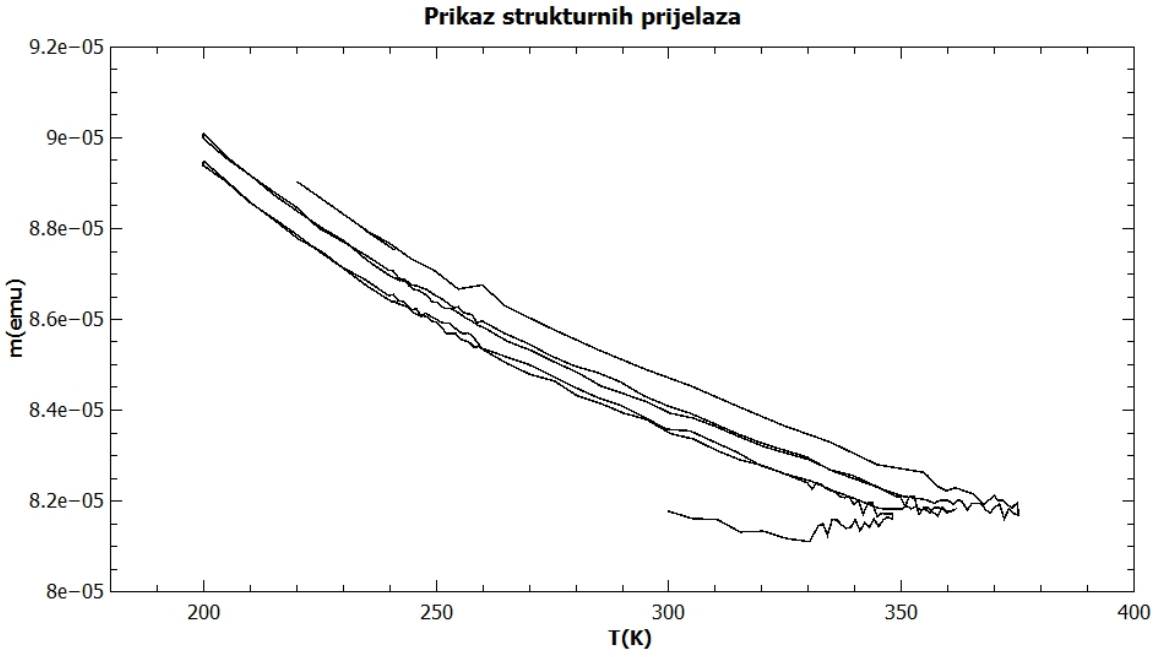
Slika 6.4: Ovisnost magnetizacije o polju u različitim smjerovima i na različitim temperaturama u: a)cijelom mjernom intervalu i b) uvećanom prikazu

Pošto je ovaj spoj multiferoičan, izvršena su i magnetska mjerenja uz primjenu električnog polja u nadi da bi primijetili vezanje magnetskog dipolnog momenta i električne polarizacije.

Mjerenje je izvršeno u grijanju i hlađenju oko električnog faznog prijelaza od $T_5 = 247$K uz paljenje i gašenje električnog polja ne bi li primijetili pomak u magnetskim

mjerenjima. Nažalost nije primijećeno direktno magneto-električno vezanje, ali su primijećene anomalije magnetizacije oko spomenutih strukturnih prijelaza.

Spoj karakterizira niz strukturnih prijelaza koji se nalaze na: 232 K, 330 K, 356 K i 364 K. Strukturni prijelazi su posljedica modifikacija koja se događaju zbog Jahn-Teller efekta i zbog premještanja organskih lanaca. Oni su vidljivi i u magnetskim mjerenjima, što je prikazano na slici 6.5. Postupak mjerenja je izvršen na način da je u konstantnom magnetskom polju grijano od 300 K do malo iznad 330 K, pa zatim hlađeno do 200 K i onda grijano do malo iznad 356 K te hlađeno do 200 K i onda grijano do malo iznad 364 K. Skokovi a potom razdvajanje krivulja magnetizacije ukazuje na strukturne prijelaze, gdje dolazi do reorganizacije organskih lanaca pri čemu električno polje putem polarnosti mijenja strukturu spoja koja pak mijenja magnetizaciju materijala. Ovo pak ukazuje da je magnetoelektrični učinak spoja moguć indirektno.



Slika 6.5: Neki strukturni prijelazi su vidljivi u magnetskim mjerenjima

6.2 AC mjerenja

6.2.1 Frekventna ovisnost

Odziv sustava na izmjeničnu pobudu određen je odnosom vanjske frekvencije ω i karakterističnog vremena samog sustava τ. Na vanjsku izmjeničnu pobudu moći će reagirati samo oni djelovi sustava koji imaju karakteristično vrijeme $\tau < 1/\omega$ [24]. Pošto su sustavi sa dugodosežnim uređenjem (feromagnetski ili antiferomagnetski) frekventno ovisni samo u megaherznom ili čak i gigaherznom području, možemo biti sigurni da proučavanjem AC susceptibilnosti na našem spoju nećemo imati problema koje bi mogla uzrokovati ovisnost o frekvenciji. Naše frekvencije su u rasponu od 230 Hz do 1.1 kHz.

Nelinearne susceptibilnosti kroz paramagnetsko područje χ_2, χ_4, ..., su definirane razvojem magnetizacije m koja je inducirana vanjskim izmjeničnim poljem h:

$$m = \chi_0 h + \chi_2 h^3 + \chi_4 h^5 + ... \tag{6.5}$$

Ako primijenimo AC magnetsko polje $h = h_0 sin(\omega t)$ mjereni napon u susceptometru, koji se javi kao odziv, u sebi sadrži i više harmonike. To možemo napisati kao:

$$v \propto -\frac{dm}{dt} \propto -\chi_0^t h_0 cos(\omega t) + \frac{3}{4}\chi_2^t h_0^3 cos(3\omega t) + ..., \tag{6.6}$$

pri čemu vrijedi:

$$\chi_0^t \equiv \chi_0 + \frac{3}{4}\chi_2 h_0^2 + ... \tag{6.7}$$

$$\frac{3}{4}\chi_2^t = \frac{3}{4}\chi_2 + \frac{15}{16}\chi_4 h_0^2 + ... \tag{6.8}$$

Signal χ_0^t možemo u AC susceptometru primjetiti na frekvenciji ω a signal $\frac{3}{4}\chi_2^t$ na frekvenciji 3ω [24].

Da bi analizirali eksperimentalne podatke potrebno je predstaviti zakon skaliranja, koji se bazira na slobodnoj energiji [25] i vrijedi za temperature ispod faznog

prijelaza T_N:

$$F(t,H) =\mid t \mid^{2-\alpha} f(\frac{H^2}{\mid t \mid^{\phi}}) \tag{6.9}$$

gdje je $t = (T_N - T)/T_N + aH^2 \equiv \varepsilon + aH^2$ i α kritični eksponent magnetske specifične topline i ϕ eksponent prijelaza. χ_0 i χ_2 se za $H \to 0$ dobiju kao:

$$\chi_0 = \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \propto \mid \varepsilon \mid^{2-\alpha-\phi} \equiv \mid \varepsilon \mid^{2\beta} \tag{6.10}$$

$$\chi_2 = \frac{\partial^4 F}{\partial H^4} \propto \mid \varepsilon \mid^{2-\alpha-2\phi} \equiv \mid \varepsilon \mid^{-\gamma_2'} \tag{6.11}$$

U izrazu 6.11 koristimo γ_2' umjesto γ_2 što prati konvenciju za kritični eksponent pri $T < T_N$. Kada bi vrijednost srednjeg polja bila $\Phi = 1$, dobili bi $\chi_2 \propto \mid \varepsilon \mid^{-\alpha}$, što bi značilo da kritično ponašanje χ_2 naliči ponašanju specifične magnetske topline. Za čiste antiferomagnete bi onda vrijedilo $\phi \simeq \gamma_0$, gdje je γ_0 kritični eksponent krnje susceptibilnosti (nema divergencije na Neelovoj temperaturi T_N). Koristeći $\phi \simeq \gamma_0$ i $\alpha + 2\beta + \gamma_0 = 2$, gdje je β kritični eksponent magnetizacije podrešetke dobivamo $2\beta = 2 - \alpha - \phi$. U ovom slučaju nije potpuno točno reći da je β kritični eksponent magnetizacije podrešetke, zato što $\phi = \gamma_0$ nije sasvim točan izraz [25].
Pomoću našeg susceptometra izmjerili smo susceptibilnost prvog harmonika χ_0 i trećeg harmonika χ_2. Signali iz Lock-in pojačala mogu biti u fazi i izvan faze za oba izmjerena harmonika, a za ispravno mjerenje treba pravilno podesiti fazu Lock-in pojačala prilikom promjene harmonika [26]. Stoga susceptibilnosti možemo zapisati kao:

$$\chi_0 = \chi_0' - i\chi_0'' \tag{6.12}$$

$$\chi_2 = \chi_2' - i\chi_2'' \tag{6.13}$$

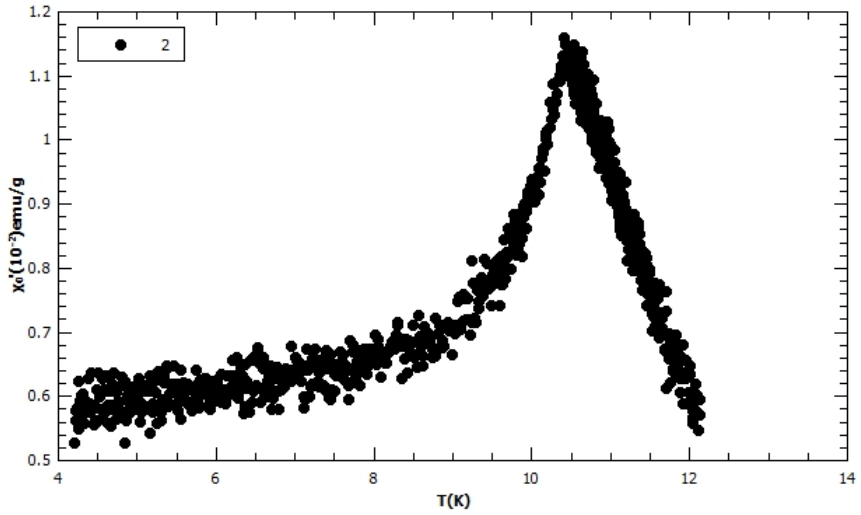
Realni i imaginarni dio susceptibilnosti su izmjereni nezavisno jedan o drugome. Isto tako vrijedi da je realni dio susceptibilnosti puno veći od imaginarnog dijela :

$$\mid \chi_0' \mid \gg \mid \chi_0'' \mid \tag{6.14}$$

$$| \chi_2' | \gg | \chi_2'' | \tag{6.15}$$

Za mala polja h_0 doprinosi od viših redova χ_0^t i χ_2^t su zanemarivi i zato vrijedi $\chi_0 \simeq \chi_0^t$ i $\chi_2 \simeq \chi_2^t$.

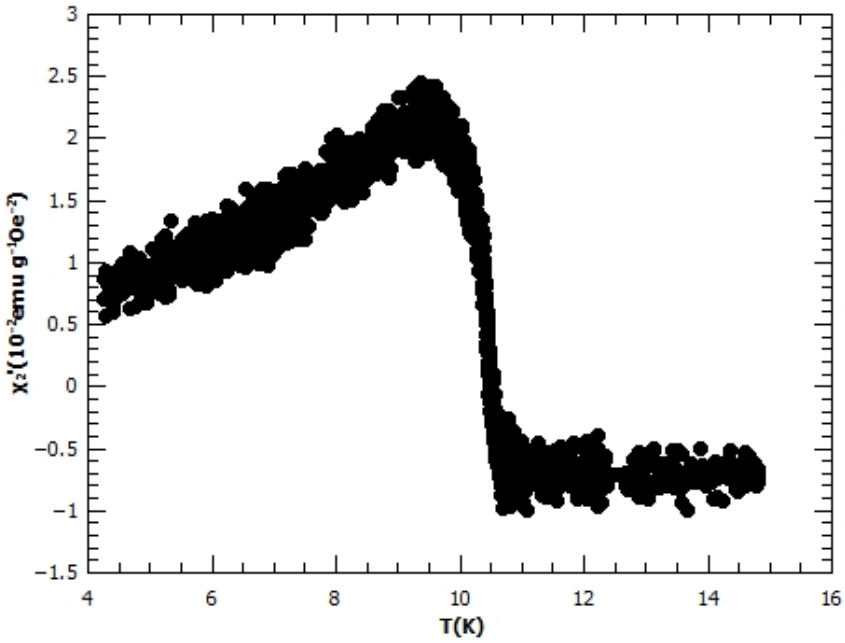
Iako se spoj uređuje antiferomagnetski, vrijednost χ_0 u blizini T_N je velika u usporedbi sa običnim antiferomagnetima u kojima je interakcija izmjene jedino antiferomagnetska. Ova činjenica znači da je signal od χ_2 dovoljno velik da ga možemo izmjeriti sa AC susceptometrom bez ikakvog problema. Na slici 6.6 je prikazan prvi harmonik temperaturne ovisnosti susceptibilnosti oko temperature prijelaza T_N. Signal imaginarnog dijela linearne susceptibilnosti je zanemariv, što je značajka dugodosežnih prijelaza.



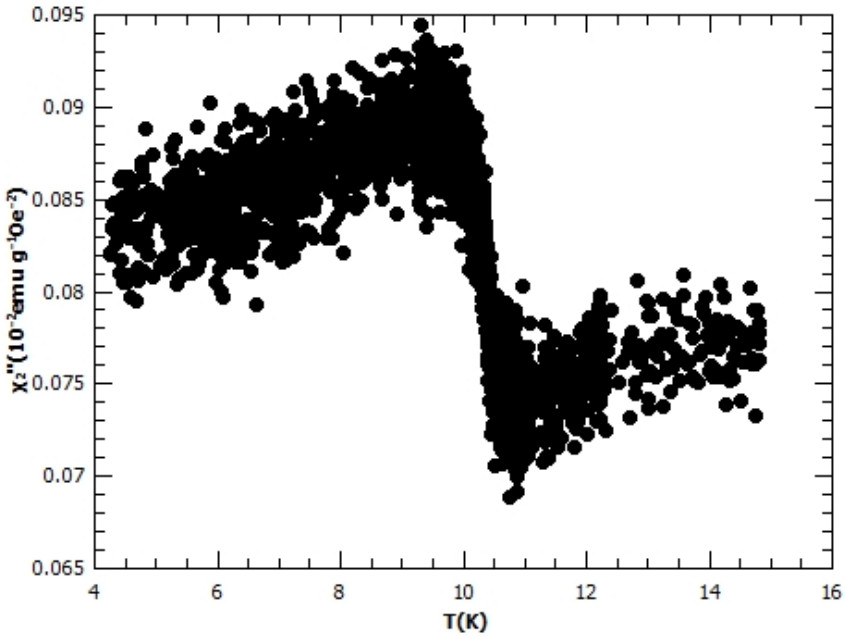
Slika 6.6: Temperaturna ovisnost linearne susceptibilnosti χ_0' pri frekvenciji od 230 Hz za ab ravninu. Mjerenja na drugim frekvencijama su bila identična ovima prikazanim na slici 6.6.

Nije opažena nikakva frekvencijska ovisnost do 1.1kHz, što je u skladu sa teoretskim predviđanjima za antiferomagnetske sustave. Isto tako je identificirana temperatura faznog prijelaza koja je $T_N = (10.40 \pm 0.05)$K te je dana maksimumom na slici 6.6. Ova temperatura faznog prijelaza je unutar dvije devijacije sa prethodno dobivenom temperaturom faznog prijelaza te je u velikom slaganju sa prethodno dobivenim rezultatima iz drugih istraživanja [25].

Eksperimentalni rezultati mjerenja realnog χ_2' i imaginarnog χ_2'' dijela trećeg harmonika u polju $h_0 = 18.3$ Oe su prikazani na slici 6.7 i slici 6.8.



Slika 6.7: Temperaturna ovisnost realne nelinearne susceptibilnosti χ_2' pri frekvenciji od 230 Hz. Mjerenja na drugim frekvencijama su bila identična ovima prikazanim na slici 6.7.



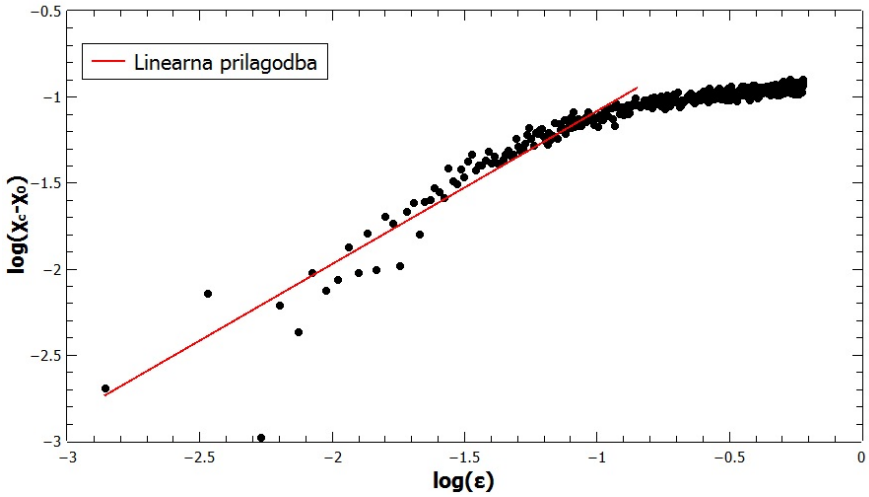
Slika 6.8: Temperaturna ovisnost imaginarne nelinearne susceptibilnosti χ_2'' pri frekvenciji od 230 Hz. Mjerenja na drugim frekvencijama su bila identična ovima prikazanim na slici 6.8.

Na slici 6.7, realnog dijela nelinearne susceptibilnosti, možemo primijetiti da se temperatura faznog prijelaza nalazi nešto niže nego kod prvog harmonika (slika 6.6). Dobivena Neelova temperatura iz trećeg harmonika $T_N = (10.1 \pm 0.2)$K je pogodan rezultat jer će doprinos tog člana magnetizacije pomaknuti očitanu temperaturu faznog prijelaza na prvom harmoniku bliže vrijednosti od $T_N = 10.2$K koja je dobivena iz prethodnih istraživanja ovog spoja [23].
Polazeći od viših prema nižim temperaturama, χ_2' prelazi iz negativnih vrijednosti u visoko pozitivne vrijednosti na faznom prijelazu te se ispod T_N smanjuje, što je normalno za antiferomagnetske prijelaze [25]. Magnetizacija uzorka može kasniti za narinutim AC magnetskim poljem, zato nam mjerenja AC magnetske susceptibilnosti daje dvije veličine: realnu i imaginarnu. Realni dio nelinearne magnetske susceptibilnosti χ_2' nam govori o tome kako sustav reagira na vanjsku pobudu tj, koliko dobro magnetski momenti unutar materijala prati narinuto polje.

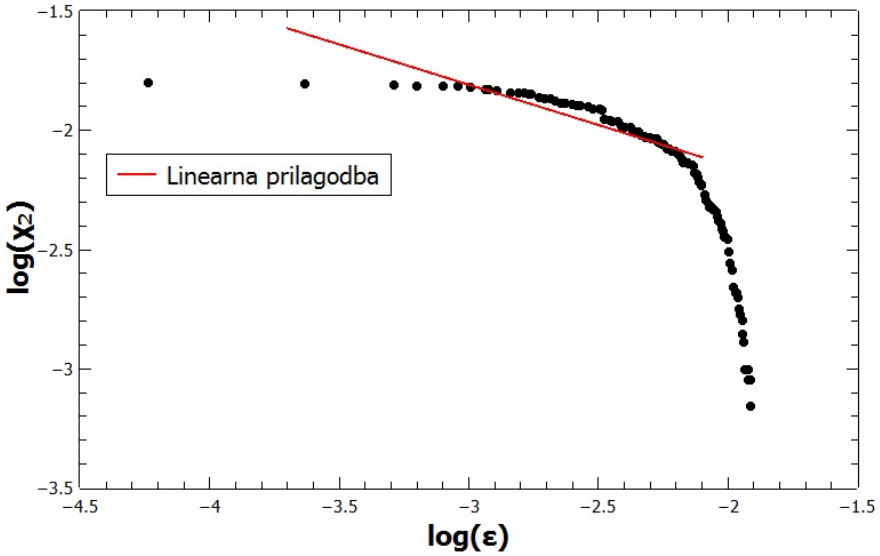
Imaginarni dio nelinearne magnetske susceptibilnosti χ_2'' nam govori o tome koliko energije se apsorbira unutar sustava kada se on izloži vanjskoj pobudi, te se uz podatke od realnog dijela mogu donositi zaključci o samoj dinamici magnetskih momenata. Uspoređujući sliku 6.7 i sliku 6.8 vidimo da je realni dio nelinearne magnetske susceptibilnosti χ_2' veći za faktor ~ 20 od imaginarnog dijela χ_2''. Ovo je konzistentno sa opažanjem da ne postoji frekventna ovisnost susceptibilnosti pri našim mjerenjima do 1.1 kHz i sa teorijom koja nam govori da bi uočili frekventnu ovisnost trebamo ući u megaherzno ili čak gigaherzno područje. Kada bi htjeli uočiti frekventnu ovisnost susceptibilnosti u kiloherznom području morali bi proučavati sustave sa sporom dinamikom poput nanomagneta ili spinskih stakala. Podudarnost oblika imaginarne i realne susceptibilnosti može značiti i da faza Lock-in pojačala nije savršeno podešena pa dolazi do malenog umješavanja i superpozicije signala.

Da bi analizirali eksperimentalne podatke vraćamo se na već prije objašnjeni zakon skaliranja. Na slikama 6.9 i 6.10 su prikazani log-log grafovi ovisnosti χ_2 i $\chi_c - \chi_0$ o $\varepsilon = (T_N - T)/T_N$, pri čemu je $\chi_c = \chi_0(T_N)$. Ova dva grafa ćemo koristiti radi izračuna kritičnih eksponenata α i ϕ.

Linearnom prilagodbom, $A \cdot x + B$ na log-log graf dobijemo sljedeće rezultate za sliku 6.9 :



Slika 6.9: Log-log graf $\chi_c - \chi_0$ naprema ε sa linearnom prilagodbom, pri čemu je $\chi_c = \chi_0(T_N)$, za $\varepsilon > 10^{-3}$



Slika 6.10: Log-log graf χ_2 naprema $\varepsilon = (T_N - T)/T_N$ sa linearnom prilagodbom, za $\varepsilon > 10^{-2}$

$$A = (0.91 \pm 0.03) \tag{6.16}$$

$$B = (-0.19 \pm 0.04) \tag{6.17}$$

Parametar A odgovara eksponentu 2β iz jednadžbe , dok je B odsječak na y-osi umetnut u prilagodbi radi konzistentnosti obrade.

Linearnom prilagodbom, $-C \cdot x + D$ na log-log graf dobijemo sljedeće rezultate za sliku 6.10 :

$$C = (0.33 \pm 0.02) \tag{6.18}$$

$$D = (-0.28 \pm 0.05) \tag{6.19}$$

Pošto je naš uzorak bio polikristal a ne monokristal kao u prethodnim radovima [25], fazni prijelaz nije dovoljno oštar na samoj temperaturi faznog prijelaza zbog miješanja smjera c i ab ravnine te su granice fita morale biti prilagođene kako bi se iz mjerenja mogla izvući informacija koja ima fizikalnog smisla. Tri točke blizu faznog prijelaza su izbačene i analiziran je interval blizu prijelazu.

Parametar C odgovara eksponentu γ_2' iz jednadžbe . Parametar D ima istu ulogu kao i parametar B u prethodnoj obradi.

Vrijednosti $2\beta = 0.91$ i $\gamma_2' = 0.33$ se poklapaju sa prethodnim istraživanjima za koje je dobiveno $2\beta = 0.9$ i $\gamma_2' \simeq 0.3$ te ih možemo iskoristiti za izračun koeficijenata α i ϕ iz jednadžbi 6.20 i 6.21:

$$2 - \alpha - \phi = 2\beta \tag{6.20}$$

$$2 - \alpha - 2\phi = -\gamma_2' \tag{6.21}$$

Dobiveni koeficijenti glase: $\alpha = -0.15$ i $\phi = 1.24$, što nije izvanredno precizno ali dovoljno precizno da možemo reći da je u skladu sa teoretskim vrijednostima za Heisenbergov magnet: $\alpha \simeq -0.11$ i $\phi \simeq 1.22$ i poprilično blizu rezultatima prethodnih istraživanja za koje vrijedi: $\alpha \simeq 0.1$ i $\phi \simeq 1.2$.

Promatrajući sliku 6.7, realnog dijela nelinearne susceptibilnosti χ_2', možemo primijetiti da kako se spuštamo prema temperaturi prijelaza T_N, vrijednosti naglo prelaze iz negativne u pozitivne. Isto tako vrijednosti postaju negativnije kako se približavamo temperaturi prijelaza, što je tipično za prijelaz iz 2-D Heisenbergovih sustava u 3-D Heisenbergove sustave, prije nego što se dogodi nagla promjena u jako pozitivne vrijednosti, što je posljedica Isingovog anizotropnog polja koje je slabije od međuslojnog polja. Zato očekujemo prijelaz iz 3-D Heisenbergovog sustava u 3-D Is-

ingov sustav. Pošto naši rezultati govore da je prisutno 3-D Heisenbergovo ponašanje, učinak Isingove anizotropije se vrlo vjerojatno javlja u neposrednoj blizini faznog prijelaza $\varepsilon = (T_N - T)/T_N < 10^{-3}$ [25].

7 Zaključak

Multiferoici su multifunkcionalni materijali koji imaju više parametara uređenja. Posebna vrsta multiferoika koju nazivamo magnetoelektrici imaju veliku potencijalnu primjenu u tehnološkoj industriji, stoga je jedna od najpopularnijih tema trenutno u području kondenzirane materije. Ovaj diplomski rad je istraživao magnetska svojstva multiferoičnog metalo-organskog spoja $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$. Izvršena su DC mjerenja magnetizacije pomoću MPMS SQUID magnetometra i AC mjerenja magnetske susceptibilnosti pomoću CryoBIND AC susceptometra.

Temperaturnom ovisnošću magnetizacije okarakteriziran je magnetski fazni prijelaz. Curieva konstanta se slagala sa prethodnim istraživanjima i sa teoretskom vrijednosti g-faktora uz $S = 1/2$ po Cu^{2+} ionu. U temperaturnom području oko faznog prijelaza spoj pokazuje karakteristike dvodimenzionalnog Heisenbergovog feromagneta sa dominantnim feromagnetskim međudjelovanjem unutar ravnina, kako se približavamo temperaturi faznog prijelaza ovo ponašanje je modificirano antiferomagnetskim međudjelovanjem između ravnina prelazeći u trodimenzionalno antiferomagnetsko uređenje feromagnetskih slojeva. Ono se lagano preusmjeri relativno malim vanjskim magnetskim poljem. Potvrđena je magnetska anizotropija uzoraka te feromagnetsko uređenje na velikim magnetskim poljima ispod temperature faznog prijelaza.

Magnetska DC mjerenja uz prisutnost električnog polja nisu pokazala uočljivo magnetoelektrično vezanje, ali su zato uočene anomalije magnetizacije prilikom strukturnog prijelaza metalo-organskog spoja $CuCl_4(C_2H_5NH_3)_2$ koji pokazuju da se magnetoelektrični učinak može postići indirektno, gdje električno polje putem polarnosti modificira strukturu spoja koja mijenja magnetizaciju materijala.

Pomoću AC susceptometra su izvršena magnetska mjerenja prvog i trećeg harmonika. Pokazano je da ne postoji frekventna ovisnost do 1.1 kHz, što je u skladu sa teorijskim predviđanjima. Isto tako je puno preciznije određena temperatura prijelaza , koja se jako dobro slaže sa prethodnim istraživanjima. Prikazana su mjerenja realnog i imaginarnog dijela nelinearne susceptibilnosti te je iz magnitude tih mjerenja pokazano da je apsorpcija energije unutar spoja mala tj da se radi o dugodosežnog uređenju. Linearnom prilagodbom na log-log grafove izračunati su kritični eksponenti α i ϕ , koji se slažu sa teorijskim očekivanjima i prethodnim istraživanjima, i time je još jed-

nom potvrđen zaključak da sistem prelazi iz dvodimenzionalnog u trodimenzionalni sustav oko temperature faznog prijelaza. Spoj se ponaša kao 3-D Heisenbergov magnet što znači da oko temperature faznog prijelaza međuslojna izmjena postaje jača od Isingovog anizotropnog polja.

Metaloorganski multiferoici, pa tako i ova skupina sa $CuCl_4$ ravninom, omogućava zamjenu organskih skupina između slojeva, čime se mijenja međudjelovanje slojeva i tako utiče na vrstu magnetskog uređenja, među kojima postoje i ona koja preferiraju jaki magnetoelektrični učinak, kao primjerice slabi feromagnetizam.

Literatura

[1] Spaldin, N. A. Magnetic materials, fundamentals and applications. 2nd ed. : Cambridge University Press 2011.

[2] Blundell, S. Magnetism in Condensed Matter. 1st ed. : Oxford University Press 2001.

[3] Kittel, C. Introduction to solid state physics. 8th ed. : John Wiley and Sons 2005.

[4] Golić, D.L.; Radojković, A.; Ćirković, J.; Dapčević, A.; Pajić, D.; Tasić, N.; Savić, M.S.; Počuča-Nešić, M.; Marković, S.; Branković, G.; Marinković Stanojević, Z.; Branković, Z.; Structural, ferroelectrical and magnetic properties of $BiFeO_3$ synthesized by sonochemically assisted hydrothermal and hydro-evaporation chemical methods. // Journal of the European Ceramic Society. Vol.**36** (2016) str. 1623-1631

[5] Tokura, Y; Multiferroics–toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol**310** (2007) str. 1145-1150

[6] Brown, W.F.; Hornreich, R.M.; Shtrikman, S.; Upper Bound on the Magneto-electric Susceptibility. // Physical Review Letters. Vol.**168** (2005) str. 574-577

[7] Hill, N.A.; Why are there so few magnetic ferroelectrics? // J. Phys. Chem. B. Vol.**104** (2000) str. 6694–6709

[8] Dragović, Jure. Magnetska svojstva multiferoika $BiFeO_3$ dopiranog gadolinijem, Diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-Matematički fakultet, 2015.

[9] Khomskii, D.; Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. // Physics. Vol.**2** (2009) str. 20

[10] Yang, Y.; Liu, J. -M; Huang, H.B.; Zou, W.Q.; Bao, P.; Liu, Z.G.; Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. // Physical Review B. Vol.**70** (2004) 132101

[11] Kimura, T.; Kawamoto, S.; Yamada, I.; Azuma, M.; Takano, M.; Tokura, Y.; Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$. // Physical Review B. Vol.**67**(2003) 180401

[12] Wang, J.; Neaton, J. B.; Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures. // Science. Vol.**299** (2003) str. 1719

[13] Naoshi I.;, Hiroyuki O.; Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$. // Nature. Vol.**436** (2005) str. 1136

[14] Mostovoy, M.; Ferroelectricity in spiral magnets. // Physical Review Letters. Vol.**96** (2006) 067601

[15] Sergienko, I.A.; Dagotto, E.; Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. // Physical Review B. Vol.**73** (2006) 094434

[16] Katsura, H.; Nagaosa, N.; Balatsky, A.V.; Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. // Physical Review Letters. Vol. **95** (2005) 057205

[17] Choi, Y.J.; Yi, H.T.; Lee, S.; Huang, Q.; Kiryukhin, V.; Cheong, S. -W.; Ferroelectricity in an Ising chain magnet. // Physical Review Letters. Vol.**100** (2008) 047601

[18] Kundys, B.;Lappas, A.; Viret, M.; Kapustianyk, V.; Rudyk, V.;Semak, S.; Simon,Ch.; Bakaimi, I.; Multiferroicity and hydrogen-bond ordering in $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ featuring dominant ferromagnetic interactions. // Physical Review B. Vol.**81** (2010) 224434

[19] Steadman, J.P.; Willett, R.D.; The crystal structure of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$. // Inorganica Chimica Acta. Vol.**4**(1970) str. 3

[20] Ding, J.; Li, H.; Wen, L.; Kang, XB.; Li, H.; Zhang, J.; Electronic and magnetic properties of an organic multiferroic: $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol.**346** (2013) str. 91-95

[21] CryoBIND AC Susceptibility Measuring System manual, version September 2009

[22] Magnetic Property Measurement System, Hardware reference manual

[23] De Jongh, L.J.; Van Amstel, W.D.; Miedema, A.R.; Magnetic measurements on $(C_2H_5NH_3)_2$ $CuCl_4$: Ferromagnetic layers coupled by a very weak antiferromagnetic interaction. // Physica(Amsterdam). Vol.**58** (1972) str. 277

[24] Živković, I. Magnetska dinamika Rutenokuprata. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2006.

[25] Narita, N.; Yamada, I.; Nonlinear Magnetic-Susceptibility of two-Dimensional Magnets $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$ with $n = 1, 2$ and 3. // Journal of the Physics Society of Japan. Vol.**65** (1996) str. 4054-4061

[26] Drobac, Đ.; Marohnic, Z.; Živković, I.; Prester, M.; The role of lock-in phase setting in ac susceptibility measurement. // Review of Scientific Instruments Vol.**84** (2013) 054708