

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Damir Pajić

**KLASIČNA I KVANTNA MAGNETSKA RELAKSACIJA
U IZABRANIM NANOMAGNETIMA**

Doktorska disertacija
predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2008.

Ova je disertacija izrađena u Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom dr.sc. Kreše Zadra u sklopu Sveučilišnoga poslijediplomskog studija pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Doktorska disertacija

Fizički odsjek

**KLASIČNA I KVANTNA MAGNETSKA RELAKSACIJA
U IZABRANIM NANOMAGNETIMA**

DAMIR PAJIĆ

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Istraživali smo magnetska svojstva i procese kod tri skupine nanomagneta: magnetskih nanočestica $Cu_xFe_{3-x}O_4$, jednomolekulskih magneta Mn_{12} -acetata i Mn_{12} -formijata te magnetskih nakupina u amorfnoj slitini $Hf_{100-x}Fe_x$. Mjerena magnetizacija u ovisnosti o temperaturi nakon hlađenja bez polja i hlađenja u magnetskom polju, zatim petlje magnetske histereze te spora relaksacija magnetizacije na vremenskoj skali eksperimenta i drugo ukazuju na toplinsku aktivaciju superparamagnetskih momenata preko potencijalnoga bedema anizotropije, što nazivamo klasičnom relaksacijom. Kod Mn_{12} -acetata uočili smo skokove na petljama histereze, rezonantno ponašanje vremena relaksacije o polju te anomalije u vremenskoj relaksaciji magnetizacije, što je objašnjeno kvantnim tuneliranjem spina. Kod nanočestica i magnetskih nakupina u slitini odredili smo raspodjelu magnetskih momenata po visinama bedema anizotropije, te efektivnu gustoću anizotropije nanočestica i veličinu magnetskih nano-nakupina u slitini. Pokazali smo i složenost magnetske strukture nanočestica izazvanu površinskim učincima, što sve otežava uočavanje kvantne relaksacije magnetizacije.

(179 stranica, 76 slika, 8 tablica, 222 literturna navoda, jezik izvornika hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku, PMF - Fizički odsjek, Bijenička c. 32, Zagreb

Ključne riječi: **nanomagnet / relaksacija magnetizacije / kvantno tuneliranje / jednomolekulski magnet Mn_{12} / magnetske nanočestice / magnetske nakupine u amorfnoj slitini / magnetska svojstva**

Mentor: Dr. sc. Krešo Zadro, izv. prof., PMF

Ocenjivači: Dr. sc. Aleksa Bjeliš, red. prof., PMF

Dr. sc. Krešo Zadro, izv. prof., PMF

Dr. sc. Mladen Prester, zn. savj., IF

Rad prihvaćen: 12. veljače 2008.

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Doctoral Thesis

**CLASSICAL AND QUANTUM MAGNETIC RELAXATION
IN SELECTED NANOMAGNETS**

DAMIR PAJIĆ

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics

We investigated the magnetic properties of three classes of nanomagnets: magnetic nanoparticles $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, single-molecule magnets Mn_{12} -acetate and Mn_{12} -formate, and magnetic clusters within amorphous alloy $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$. Measurements of the temperature dependence of the zero field cooled and field cooled magnetization, magnetic hysteresis loops, slow relaxation of magnetization on the time scale of experiment and other, all point to the thermal activation of superparamagnetic moments over the potential anisotropy barrier. This belongs to classical relaxation. In Mn_{12} -acetate we observed the steps on hysteresis loops, resonant behaviour of the field dependence of relaxation time and anomalies in the time relaxation of magnetization. All of this is explained by the quantum tunnelling of spin. For the nanoparticles and magnetic clusters within alloy we determined the distribution of magnetic moments over anisotropy barrier heights, the effective anisotropy density in nanoparticles and the size of magnetic nano-clusters in alloy. We revealed the complex magnetic structure of nanoparticles induced by the surface effects. All of that complicates the observation of the quantum tunnelling of magnetization.

(179 pages, 76 figures, 8 tables, 222 references, original in Croatian)

Thesis deposited in The Central Library for Physics, Faculty of Science - Department of Physics, Bijenička c. 32, Zagreb

Keywords: nanomagnet / relaxation of magnetization / quantum tunnelling / single-molecule magnet Mn_{12} / magnetic nanoparticles / magnetic clusters in amorphous alloy / magnetic properties

Supervisor: Dr. sc. Krešo Zadro, Associate Professor, Faculty of Science

Reviewers: Dr. sc. Aleksa Bjeliš, Professor, Faculty of Science

Dr. sc. Krešo Zadro, Associate Professor, Faculty of Science

Dr. sc. Mladen Prester, Senior Scientist, Institute of Physics

Thesis accepted: February 12th 2008

Hvala ...

Sadržaj

1 Uvod	1
2 Magnetizam nanomagneta	5
2.1 Magnetizam u prirodi	5
2.2 Magnetsko uređenje	7
2.2.1 Feromagnetsko uređenje	9
2.2.2 Antiferomagnetsko uređenje	9
2.2.3 Ferimagnetsko uređenje	10
2.3 Magnetske domene	10
2.4 Jednodomenske čestice	12
2.5 Nanostrukturirani magnetski materijali	15
2.6 Molekulski nanomagneti	17
2.6.1 Molekulski magnetizam	17
2.6.2 Jednomolekulski magneti	18
3 Magnetska relaksacija nanomagneta	21
3.1 Klasična relaksacija magnetizacije	22
3.2 Kvantno tuneliranje magnetizacije	25
3.3 Klasična i kvantna magnetska relaksacija	29
3.4 Makroskopska kvantna koherencija i drugo	33
4 Uzorci	35
4.1 Magnetske nanočestice	35
4.1.1 Sinteza	35
4.1.2 Struktura	36

4.1.3	Neka fizikalna svojstva	38
4.2	Jednomolekulski magneti	40
4.2.1	Sinteza	40
4.2.2	Struktura	40
4.2.3	Neka svojstva Mn ₁₂ -acetata	42
4.3	Slitina Hf ₅₇ Fe ₄₃	44
4.3.1	Proizvodnja	44
4.3.2	Struktura	45
4.3.3	Neka svojstva Hf _{100-x} Fe _x	45
5	Mjerni uređaj i postupak	47
5.1	Mjerni uređaji	47
5.1.1	SQUID magnetometar	47
5.1.2	Magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM)	50
5.1.3	Ostali uređaji	51
5.2	Postupci mjerena magnetizacije	52
5.3	Priprema uzoraka	53
5.4	Mjerne jedinice	55
6	Rezultati mjerena i analiza	57
6.1	Magnetske nanočestice	57
6.1.1	Temperaturna ovisnost magnetizacije	58
6.1.2	Ovisnost magnetizacije o polju	60
6.1.3	Magnetska histereza	62
6.1.4	Relaksacija magnetizacije	65
6.1.5	Magnetska karakterizacija NiFe _{2-x} Al _x O ₄ nanočestica	67
6.2	Jednomolekulski magneti	69
6.2.1	Temperaturna ovisnost magnetizacije Mn ₁₂ -acetata	69
6.2.2	Ovisnost magnetizacije o polju i histereza	70
6.2.3	Relaksacija magnetizacije	72
6.2.4	Novi jednomolekulski magnet: Mn ₁₂ -formijat	74
6.3	Amorfna slitina u Hf-Fe sustavu	76
6.3.1	Temperaturna ovisnost magnetizacije	76

6.3.2	Ovisnost magnetizacije o polju	77
6.3.3	Magnetska histereza	79
6.3.4	Relaksacija magnetizacije	80
6.3.5	Smanjenje koncentracije željeza	82
6.4	Prema zajedničkom ponašanju	83
7	Rasprava	85
7.1	Temperatura ukočivanja	85
7.2	Parametri histereze	90
7.3	Pomaci magnetske histereze i izobličenje izmjene	98
7.4	Spinsko staklo	106
7.5	Brzina relaksacije	111
7.5.1	Relaksacijsko vrijeme	111
7.5.2	Magnetska viskoznost	112
7.6	Raspodjela visine bedema	116
7.7	Raspodjela po volumenu	119
7.8	Površinski učinci	122
7.8.1	Jezgra-omotač struktura	122
7.8.2	Naginjanje spinova	123
7.9	Klasična ili kvantna relaksacija magnetizacije	124
7.10	Daljnje želje i mogućnosti	137
8	Zaključak	139

Poglavlje 1

Uvod

Nanomagneti, kao magnetski uređeni objekti nanometarskih dimenzija, privlačna su tema istraživanja u fizici čvrstoga stanja jer se smanjenjem dimenzija javljaju nova svojstva i novi procesi drugačiji od onih u makroskopskim sustavima. Njihov magnetski moment obično je dosta veći od atomnih i pogodna je veličina za opis stanja dok god mu se toplinska energija ne približi nekoj energiji koja mu drži spinove uređenima. S druge strane, u materijalima postoji i anizotropija opisiva potencijalnim bedemom koji međusobno razdvaja poželjna usmjerenja magnetskog momenta. Kad je toplinska energija usporediva s visinom bedema ili veća od njega, magnetski moment nanomagneta fluktuiru vrlo brzo na vremenskoj skali opažanja te se zbog velikoga magnetskog momenta naziva superparamagnetskim poнаšanjem. Snižavanjem temperature ispod temperature ukočivanja toplinska energija postaje dosta manja od visine bedema pa magnetski moment ostaje ukočen u određenom povoljnog smjeru. Zbog toga relaksacija magnetizacije sustava nanomagneta postaje spora na vremenskoj skali eksperimenta.

Na veliko zanimanje za takve pojave potaknuo je Néel uočavanjem spore dinamike magnetizacije u mikroskopskim magnetskim česticama u stijenama [Néel 55]. Iako je preokretanje cjelovitih magnetskih momenata čestica bilo poznato i ranije kod magnetskih koloida, tek je kasnije uslijedio teorijski opis spore dinamike magnetskog momenta sitnih čestica [Brown 63]. Magnetsku histerezu sustava koji se sastoje od superparamagnetskih jedinki s anizotropijom objasnili su Stoner i Wohlfarth modelom koji promatra preokretanje magnetskih momenata preko bedema anizotropije pod utjecajem magnetskog polja [Stoner 48]. Ovdje spomenuta imena stoje iza paradigmе kojom se objašnjava magnetska dinamika superparamagnetskih sustava. Spora dinamika nije detaljno proučavana sve do devedesetih godina prošloga sto-

ljeća.

Proučavanje je potaknuto predviđanjem kvantnog tuneliranja momenta feromagnetske čestice [Chudnovsky 88] kao drugog načina prelaska potencijalnoga bedema anizotropije posred spomenute toplinske aktivacije. Stoga proučavanje vremenske ovisnosti magnetske dinamike u nanomagnetima uzima zamah da bi se istražilo razlikovanje klasične od kvantne relaksacije [Gunther 95]. Ispod određene temperature uočen je prestanak opadanja brzine relaksacije, a to ukazuje na ulazak u režim tuneliranja neovisan o temperaturi. Napredak u istraživanju omogućen je i razvojem eksperimentalnih uređaja koji su postigli dugotrajnu stabilnost uvjeta i veliku preciznost mjerena.

Usitnjavanjem magnetskih čestica nade su bile usmjерene prema lakov uočavanju kvantnih učinaka. Međutim, problemi s raspodjelom po oblicima i veličinama zamaglili su tuneliranje. Osim toga njihova struktura je složena i zbog velikoga udjela površinskih atoma u sustavu, pa je i magnetsko osnovno stanje teško uklopiti u opis tuneliranja i toplinske aktivacije. Ovaj pristup dobivanja nanomagneta odozgo-nadolje preokrenula je supramolekulska kemija u odozdo-nagore sintezom jednomolekulskih magneta polazeći od jednostavnijih građivnih jedinica.

Jednomolekulski magneti međusobno su jednake magnetske jedinke te se u slučaju njihove nezavisnosti kvantnomehaničke učinke pojačane brojnošću može i neposredno mjeriti. Najpoznatiji od njih je Mn_{12} -acetat, molekula spina 10 čija su stanja određena izrazito velikom anizotropijom. Tuneliranje spina među stanjima s dviju strana bedema anizotropije uočeno je neposredno u makroskopskim mjerjenjima histereze ispod 3K [Gunther 95]. Nakon toga dolazi do evolucije razumijevanja uzroka tuneliranja suradnjom i nadovezivanjem eksperimenta i teorije. U tom nizu primjerice javljaju se i interferencija kvantnih faza [Wernsdorfer 99] te makroskopska kvantna koherencija [Luis 00], čije je uočavanje još ipak pod znakom sumnje [Garg 93].

Kvantno tuneliranje magnetizacije pokazalo se kao vrlo intrigantna tema [Chudnovsky 98]. Zbog veličine objekata govori se i o makroskopskom kvantnom tuneliranju te proučavanju dodira makroskopske i mikroskopske fizike. Primjerice, kod jednomolekulskoga magneta Mn_{12} -acetata spin 10 dovoljno je mali za uočavanje kvantizacije njegove projekcije, a dovoljno je velik da molekule imaju određena makroskopska magnetska svojstva. Magnetske nanočestice imaju mnogo veći spin pa se takva kvantizacija teško uočava, no one su zanimljive za tuneliranje jer su još bliže makroskopskome svijetu.

U magnetsko nemagnetskim slitinama spora dinamika magnetizacije nije bila detaljno izučavana, iako se znalo za mogućnost nastanka superparamagnetskih nakupina u njima. Međutim, sličnost magnetske relaksacije onoj kod nanočestica omogućila nam je mikroskopski opis nanometarskih nakupina te razmatranje moguće pojave tuneliranja magnetizacije.

Put do spomenutog magnetizma nanomagneta predstavljen je u poglavlju 2, a problematika njihove klasične i kvantne magnetske relaksacije, odnosno toplinske aktivacije i kvantnog tuneliranja magnetskog momenta, izložena je u poglavlju 3.

U ovome radu eksperimentalno se istražuju gore spomenute pojave kod triju skupina nanomagneta: magnetskih nanočestica bakrova ferita $Cu_xFe_{3-x}O_4$, jednomolekulskih magneta Mn_{12} -acetata i novog Mn_{12} -formijata te nanometarskih magnetskih nakupina u amorfnoj binarnoj slitini $HF_{57}Fe_{43}$. Svojstva tih materijala od interesa za ovaj rad predstavljena su u poglavlju 4. Eksperimenti su provedeni uglavnom na Fizičkom odsjeku PMF-a koristeći SQUID-magnetometar i magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM) za mjerjenje magnetizacije u ovisnosti o polju, temperaturi i vremenu. Eksperimentalni uređaji i postupci mjerjenja opisani su u poglavlju 5. Neposredni rezultati mjerjenja prikazani su u poglavlju 6 posebno za svaku skupinu nanomagneta i uspoređeni s poznatim činjenicama iz literature.

Svi detaljno istraženi uzorci pokazuju određeno zajedničko ponašanje, a to je ono koje se tiče postojanja bedema anizotropije i preokretanja magnetskih momenata toplinskom aktivacijom preko njih. To je uzrok i magnetske histereze, a njena svojstva detaljno su istražena kod svih uzoraka, kao i utjecaj magnetskoga polja na temperaturu ukočivanja. Spora relaksacija magnetizacije ispod temperature ukočivanja karakteristične za sustav omogućila je i izgradnju određene mikroskopske slike o magnetskom uređenju istraživanih nanomagneta. Sve to potanko je predstavljeno u poglavlju 7 te su navedeni i daljnji poticaji za istraživanje.

Kod svih ovih sustava postavlja se pitanje kako uočiti, modelirati i objasniti kvantno tuneliranje spina kroz bedem magnetske anizotropije pored postojećih toplinskih prijelaza spina preko bedema. Svaka od skupina ima određene pogodnosti i nedostatke za istraživanje gore navedenih pojava. Tema tuneliranja posebno je obrađena na kraju poglavlja 7.

Usporednim istraživanjem triju skupina nanomagneta, ali i različitih sustava i struktura unutar pojedine skupine, dolazi se do zanimljivih razlika i sličnosti u magnetskim procesima koji se u njima odvijaju. Modeli razvijeni za jednu skupinu nanomagneta rasvjetljavaju magnetsko ponašanje druge skupine nanomagneta, a mjerena i rezultati neke treće skupine daju novi poticaj za istraživanje sljedeće, te je tako sve isprepleteno. Unatoč brojnim

eksperimentalnim i teorijskim rezultatima, zadržale su se mnoge nejasnoće i dvojbe, i to ne samo na globalnoj razini, već i u ovome radu. Ovaj rad pokušaj je doprinosa boljem razumijevanju klasične i kvantne magnetske relaksacije u izabranim nanomagnetima usporedbom njihovih magnetskih svojstava i procesa, te uočavanjem sličnosti i razlika u trima skupinama nanomagneta.

Poglavlje 2

Magnetizam nanomagneta

2.1 Magnetizam u prirodi

Većina tvari u prirodi dijamagnetskih je svojstava. Pri udruživanju atoma u molekule težnja je popuniti elektronske orbitale, to jest stvoriti zajedničke elektronske parove, gdje se doprinosi magnetskih momenata dvaju elektrona zbog Paulijeva načela isključenja međusobno poništavaju. Preostaje tada dijamagnetizam orbitalnog podrijetla elektrona. Molarna susceptibilnost definirana kao magnetski moment po molu tvari (molarna magnetizacija) podijeljen s primjenjenim poljem tada iznosi

$$\chi_d = -\frac{\mu_B N_A Z e^2}{6m_e} \cdot \langle r^2 \rangle, \quad (2.1)$$

gdje je $\mu_B = 9.273 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ Bohrov magneton, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Avogadrovo broj, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ elementarni naboј, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ masa elektrona, Z atomski broj, a $\langle r^2 \rangle$ je usrednjena vrijednost kvadrata koordinate elektrona, bilo klasično, bilo kvantno [Kittel 96, Ashcroft 75].¹ Svi atomi pokazuju ovakav negativan dijamagnetski doprinos susceptibilnosti.

Naravno, nemaju svi atomi sparene elektrone da bi im spinski magnetski moment bio jednak nuli. Nasumično usmjereni permanentni magnetski momenti nezavisnih lokaliziranih atoma (ili radikala, a i molekula) orijentiraju se uključenjem vanjskoga magnetskog polja

¹ Tematika predstavljena u ovome uvodnom dijelu može se s mnogim detaljima pronaći u standardnim udžbenicima iz čvrstoga stanja, kao što su [Ashcroft 75, Kittel 96, Supek 90], ili iz magnetizma [White 70, Crangle 91, Blundell 01]. U tekstu su navedeni oni izvori u kojima je najjasnije izložena navedena tematika, pazeći donekle na njihovu ravnomjernu zastupljenost.

uglavnom u smjeru polja. Takav paramagnetski doprinos magnetizaciji nadvladava nad dijamagnetskim. Prepostavljajući da se magnetski moment μ svakog atoma kojih ima N po jedinici volumena može usmjeriti u bilo kojem smjeru, za volumnu magnetizaciju pri temperaturi T i primijenjenom magnetskom polju H dobiva se [Supek 90, Sunko 07]

$$M = N\mu L \left(\frac{\mu\mu_0 H}{kT} \right), \quad (2.2)$$

gdje je $L(x)$ Langevinova funkcija

$$L(x) = -\frac{1}{x} + \operatorname{cth}(x). \quad (2.3)$$

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, a $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$. Izraz je dobiven korištenjem elementarnih jednadžbi statističke fizike (particijska funkcija – slobodna energija – magnetizacija) uzimajući da energija stanja i magnetskog dipola u makroskopskom magnetskom polju ² \vec{B} iznosi $E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$. U slučaju kvantnog opisa, magnetski moment ne može biti u bilo kojem smjeru, već μ_i poprima vrijednosti $\mu_i = m_i \mu_B g$ duž smjera magnetskog polja. m_i je magnetski kvantni broj određen ukupnim kvantnim brojem kutne količine gibanja j na način $m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$, a g je Landéov g-faktor

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad (2.4)$$

gdje su l orbitalni kvantni broj kutne količine gibanja i s spinski kvantni broj. Tada je volumna magnetizacija dana s

$$M = N\mu_B g j B_j \left(\frac{\mu_B g j \mu_0 H}{kT} \right), \quad (2.5)$$

gdje je $B_j(x)$ Brillouinova funkcija

$$B_j(x) = \frac{1}{2j} \left[(2j+1) \operatorname{cth} \left(x + \frac{x}{2j} \right) - \operatorname{cth} \frac{x}{2j} \right]. \quad (2.6)$$

Iz izraza 2.2 i 2.5 za malena polja i visoke temperature ($\mu B/kT \ll 1$) dobiva se

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (2.7)$$

gdje je $C = N\mu^2\mu_B^2/3k$ Curieva paramagnetska konstanta.

Pokusi pokazuju da ovi izrazi ne vrijede za valentne elektrone u metalu. U fermionskom plinu stanja se popunjavaju redom do Fermijeve plohe, a primijenjeno magnetsko polje je

² Makroskopsko magnetsko polje \vec{B} i primijenjeno magnetsko polje $\mu_0 \vec{H}$ koristit ćemo ravnopravno, osim ako bude potrebno drugačije te to posebno istaknemo.

toliko da mijenja naseljenost samo za najviša energijska stanja. Zbog toga se broj elektrona čiji je spin u smjeru polja malo poveća, a onih sa spinom suprotno od smjera polja smanji, te doprinos magnetizaciji postaje pozitivan. Pojava je poznata kao Paulijev paramagnetizam, a susceptibilnost je dana s [Supek 90, Ashcroft 75]

$$\chi_P = \frac{3N\mu_B^2}{2E_F}, \quad (2.8)$$

gdje je E_F kemijski potencijal (Fermijeva energija) u granici zanemarivog polja, to jest vrijednost energije do koje su stanja popunjena pri temperaturi $T=0$. Ovi elektroni pokazuju također i dijamagnetski odziv zbog kvantizacije elektronskih staza u magnetskom polju. Landau je izveo izraz [Supek 90]

$$\chi_L = -\frac{N\mu_B^2}{2E_F}. \quad (2.9)$$

Ukupno, susceptibilnost elektronskog plina zbroj je prethodne dvije. Ona je usporediva s dijamagnetskim doprinosom zatvorenih atomskih ljudi.

U objašnjenju i analizi magnetskih svojstava složenih paramagnetskih sustava veliko olakšanje donio je Van Vleckov pristup računu susceptibilnosti [Kahn 93]

$$\chi = N \frac{\sum_n \left(E_n^{(1)}{}^2 / kT - 2E_n^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)} / kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)} / kT}}, \quad (2.10)$$

gdje su $E_n^{(i)}$ koeficijenti i -tog reda u razvoju energije n -tog kvantnog stanja po potencijama magnetskog polja. Izraz omogućava prožimanje teorijskog i eksperimentalnog pristupa u opisu magnetizma kompleksnih spojeva. Korištena je aproksimacija ne preniskih temperatura i ne prejakih polja. U slučaju kad nije zadovoljeno $\mu B / kT \ll 1$ ili ako magnetsko polje daje energiju usporedivu s energijama međudjelovanja u sustavu, potrebno je vratiti se na egzaktniji račun (primjerice [Novosel 08]).

2.2 Magnetsko uređenje

Da je sav magnetizam sveden na ove pojave i svojstva, zasigurno ne bi pobudio interes mislilaca prije više od dva (stara Grčka) ili tri (Kina) tisućljeća. Primjećeni komadi ruda i stijena pokazivali su stalno i uočljivo djelovanje na druge slične komade. U svjetlu današnje fizike magnetizma znamo da je to moguće samo ako se makroskopski komad rude uredi na mikroskopskoj skali tako da su usmjerena magnetski momenta susjednih magnetskih

edinica međusobno korelirana. Za to je potrebno magnetsko međudjelovanje, pod kojim se misli međudjelovanje osjetljivo na smjer magnetskih momenata jedinica koje međudjeluju. Jednostavno razmatranje pokazuje da je dipolno međudjelovanje barem tri reda veličine slabije od onog međudjelovanja zahvaljujući kojem postoje feromagneti [Ashcroft 75].

Već i razmatranje jednostavnog dvolektronskog sustava daje odgovor na pitanje o podrijetlu međudjelovanja odgovornog za magnetsko uređenje [Kaganov 81]. Razlika energija između singletnog i tripletnog stanja molekule vodika zapravo je matrični element među dvama stanjima koji se razlikuju samo u zamjeni koordinata dvaju elektrona, pa otuda ime međudjelovanje izmjene (engl. exchange interaction). Ta je energija elektrostatska po svojoj prirodi te je razumljivo da dominira nad magnetskim dipolnim međudjelovanjem koje je relativističkoga podrijetla. U slučaju kad je tripletno stanje povoljnije od singletnog, javlja se takozvano feromagnetsko uređenje dvolektronskog sustava, to jest ukupni spin je 1, a u obrnutom slučaju antiferomagnetskog međudjelovanja rezultat je nemagnetsko stanje spina 0.

Jednostavnom konstrukcijom (primjerice [Ashcroft 75]) za spinski hamiltonijan dvolektronskog sustava proizlazi

$$\mathbf{H} = -2J_{ex}S_1 \cdot S_2, \quad (2.11)$$

gdje su $S_{1(2)}$ spinovi elektrona 1 (2), a J_{ex} je integral izmjene među valnim funkcijama tih dvaju elektrona. Taj pristup može se poopćiti i za velik broj iona:

$$\mathbf{H} = -\sum_{i \neq j} J_{ex,ij} S_i \cdot S_j, \quad (2.12)$$

što je poznato kao Heisenbergov hamiltonijan. Ukoliko osim spinskog postoji i orbitalni doprinos kutnoj količini gibanja, onda parametri vezanja mogu ovisiti i o relativnoj i o absolutnoj orientaciji spina [White 70, Kahn 93]. Osim ovakvog neposrednog međudjelovanja izmjene, moguća je i super-izmjena kad se međudjelovanje prenosi preklapanjem valnih funkcija jednog i drugog magnetskog iona s valnim funkcijama nemagnetskog posrednika između njih, zatim posredna izmjena kada valne funkcije f -stanja međudjeluju preko vodljivih elektrona, te itinerantna izmjena između samih vodljivih elektrona u metalu, i drugo.

Sva ova međudjelovanja natječe se s toplinskom energijom. Ako je toplinska energija veća od energije međudjelovanja, dominirat će nasumično ponašanje i dezorientiranje magnetskih momenata. U slučaju kad je toplinska energija mnogo manja od energije međudjelovanja susjednih spinova, ponašanje spinova je dugodosežno korelirano te se javlja magnetsko uređenje.

Iznad $T=0$ uređenje nije idealno, već se javljaju niskoenergijska pobuđenja kao što su primjerice spinski valovi [Kaganov 81, Kittel 63, White 70].

2.2.1 Feromagnetsko uređenje

U slučaju pozitivnog međudjelovanja izmjene $J_{ex} > 0$ energija sustava spinova najniža je ako su svi magnetski momenti međusobno paralelni. Na $T = 0$ sustav će se tada urediti i postići najveću magnetizaciju - magnetizaciju zasićenja. To se naziva feromagnetskim uređenjem.

Porastom temperature magnetizacija opada zbog toplinskih pobuđenja, koja se mogu opisati nastankom spinskih valova, a zapravo znače preokretanje nekih od magnetskih momenata. Ta pobuđenja nazvana su magnonima. Polazeći od hamiltonijana koji sadrži međudjelovanje izmjene među susjednim spinovima i vezanje spinova na magnetsko polje proizlazi disperzijska relacija [Kittel 63] (uz ograničenje na male valne vektore $q \ll 1/a$, gdje je a konstanta rešetke)

$$\omega_q = 2\mu_0 B_0 + 2J_{ex}S(qa)^2. \quad (2.13)$$

Za smanjenje magnetizacije zbog preokrenutih spinova nastankom magnona proizlazi

$$M_s(0) - M_s(T) = 0.117(\mu_0/a^3)(kT/2SJ_{ex})^{3/2}. \quad (2.14)$$

Na temperaturi faznog prijelaza T_c spontana magnetizacija nestaje, i to približavanjem kritičnoj temperaturi odozdo na način $M(T) \propto (T_c - T)^\beta$, gdje je β kritični eksponent (uglavnom između 0.3 i 0.5) [Goldenfeld 92]. Nešto iznad T_c magnetska susceptibilnost u primjenjenom magnetskom polju slijedi ovisnost $\chi = C/(T - T_c)$.

2.2.2 Antiferomagnetsko uređenje

U slučaju kad je $J_{ex} < 0$, energijski je povoljnije da su susjedni spinovi međusobno antiparalelni. Takvo antiferomagnetsko uređenje možemo predstaviti s dvije feromagnetski uredene podrešetke čije su magnetizacije međusobno antiparalelne.

Iz nešto složenijeg antiferomagnetskog hamiltonijana slijedi u granici $qa \ll 1$ i još nekih ograničenja [Kittel 63]

$$\omega_q = 4(3)^{1/2}J_{ex}Sqa. \quad (2.15)$$

Magnetizacija podrešetke, koja je na $T = 0$ nešto malo manja od njene moguće magnetizacije zasićenja (primjerice, iznosi $NS - 0.078N$ prema [Kittel 63]), mijenja se s temperaturom kao

$(T/\Theta_N)^2$, gdje je Θ_N temperatura reda Néelove temperature uređenja T_N , ali različita od nje i definirana izrazom $\omega_q = k\Theta_N q/q_{max}$. Magnetizacije podrešetki ispod temperature faznog prijelaza međusobno se poništavaju. Isto je i u malenom primijenjenom magnetskom polju u smjeru spinova podrešetki, dok jako polje nadvladavanjem međudjelovanja podrešetki može preokrenuti spinove cijele podrešetke i dovesti do zasićenja. To preokretanje je brojnije kako se temperatura povećava pa ukupna magnetizacija raste s temperaturom. Polje primijenjeno u smjeru okomitom na magnetizacije podrešetki dovodi do naginjanja spinova podrešetki u smjeru polja i pojavi magnetizacije slabo ovisne o temperaturi. Iznad temperature prijelaza susceptibilnost ovisi o temperaturi kao $\chi = C/(T - \theta)$, gdje je $\theta < 0$ i redovito po iznosu veće od Néelove temperaure prijelaza T_N . Detalji su prikazani u [Crangle 91].

2.2.3 Ferimagnetsko uređenje

U ferimagnetskom materijalu dvije podrešetke magnetizirane su u međusobno suprotnom smjeru, ali različitim magnetskim momentima, tako da je ispod temperature prijelaza spontana magnetizacija konačna. Na $T = 0$ postiže se zasićenje gdje je magnetizacija jednaka razlici magnetizacija dviju podrešetki. Približavanjem temperaturi ferimagnetskog prijelaza odozdo magnetizacija se smanjuje. Temperaturno ponašanje je složenije nego kod feromagneta, ovisno o više parametara. O strukturi i magnetskim svojstvima ferita kao predstavnika ferimagneta bit će više riječi u kasnijim poglavljima (vidjeti poglavlje 4.1).

2.3 Magnetske domene

Poznato je da feromagnetska tvar često nije magnetizirana sama od sebe ni ispod temperature prijelaza. To je posljedica traženja minimuma magnetostatske energije cijelog sustava. Magnetska struktura u materijalu podijeli se na područja koja su homogeno magnetizirana, takozvane domene. Domene su magnetizirane u međusobno različitim smjerovima. Tako se postiže što manje magnetsko polje izvan komada materijala, pa je i energija sadržana u tom polju minimalna. Osim toga, podjelom na domene smanjuje se i magnetostatska energija dipolnog međudjelovanja domena jer one postaju sve manjeg magnetskog momenta.

Nemagnetizirani komad feromagneta doživljava različite režime promjene magnetizacije povećanjem primijenjenog magnetskog polja [Blundell 01, Crangle 91, Kaganov 81]. Pola-

zeći od nule materijal se najprije blago i reverzibilno magnetizira, zatim pri većim poljima naglje i ireverzibilno, a na kraju sve blaže i reverzibilno. To neslaganje s očekivanim poнаšanjem uređenih feromagneta može se također objasniti domenskom strukturu. Domene su međusobno razdvojene domenskim zidovima. Magnetizacija komada materijala mijenja se pomicanjem domenskih zidova i promjenom smjera magnetiranosti domena. Za slaba polja domenski zidovi se malo pomiču tako da se domene magnetizirane u smjeru polja povećaju, a suprotne od polja smanje, što poveća magnetizaciju u smjeru polja. Dalnjim povećanjem polja domenski zidovi se moraju još jače pomaknuti. Gibanjem kroz materijal nailaze na različita središta zapinjanja. Stoga je za povećanje magnetizacije potrebno sve više povećavati polje da bi se zidove odapelo preko potencijalnih bedema određenih tim središtima. Kad se nakon toga polje smanjuje, zidovi ostaju zapeti na višim bedemima, pa i isključenjem polja ostaje određena magnetizacija u tvari - remanentna magnetizacija. Da bi se magnetizacija dovela na nulu potrebno je primijeniti polje u suprotnom smjeru radi odapinjanja zidova - koercitivno polje. Kao očitovanje ireverzibilnosti nastaje magnetska histereza [Ashcroft 75]. Reverzibilni dio pri jakom polju odgovara okretanju magnetizacije pojedinih domena.

Potencijalna energija kristala ovisi i o smjeru magnetiziranosti. Taj doprinos naziva se energija anizotropije i relativističkog je podrijetla [Landau 61]. Energija je najmanja u slučaju kad je kristal magnetiziran u smjeru osi lakog magnetiziranja, a najveće polje treba primijeniti da bi se kristal magnetizirao u smjeru najveće potencijalne energije. Energija anizotropije donekle određuje usmjerenje domena, ali još više utječe na formiranje domenskih zidova i njihovu debljinu. Debljina zida kompromis je između energije anizotropije i energije izmjene. Zid ne može biti pretanak jer bi tada energija izmjene u ukupnosti znatno porasla, a ne može biti ni predebeo jer bi tada mnogo spinova moralo biti okrenuto u nepovoljnem smjeru. Kod željeza debljina zida je oko 65nm [Crangle 91]. Iz istog razloga ni domene ne mogu biti proizvoljno malene jer bi mnogobrojni domenski zidovi znatno povećavali energiju sustava. Opširna teorija feromagnetskih domena izložena je u [Kittel 49].

Magnetska histereza javlja se u različitim sustavima, a raznolika svojstva pojavljuju se i u amorfnim magnetskim materijalima.³

³ Primjerice, pročavali smo utjecaj domenske strukture na koercitivno polje i remanentnu magnetizaciju te promatrali i dinamičke pojave [Kolanović 96].

2.4 Jednodomenske čestice

Smanjenjem veličine magnetiziranog objekta raste relativni udio energije domenskih zidova u ukupnoj magnetostatskoj energiji sustava. Ispod neke veličine postaje energijski nepovoljno nastajanje domenskih zidova pa su čestice jednodomenske. Još vrlo davno pojavilo se zanimanje za nanometarske magnetske objekte u magnetskim koloidima [Montgomery 31] te je ustanovljeno da se čestice manje od mikrometra ponašaju kao da nemaju domensku strukturu, već da su magnetizirane jednodomenski. I teorijski je pokazano da su čestice veličine ispod 100nm uređene jednodomenski [Kittel 49], [Blundell 01]. Veličina čestice je donekle ovisna o materijalu te je primjerice još ranije izračunata gornja kritična veličina jednodomenske čestice željeza od 150nm [Bitter 31].

Jednodomenska magnetska struktura unutar malene čestice energijski je povoljnija jer bi stvaranje domenskog zida povećalo ukupnu energiju. Energija bi se doduše dijeljenjem na domene smanjila zbog manjeg dipolnog doprinosa⁴ dviju polovica čestice, no ukupno bi se ipak povećala zbog dodatnog doprinosa u energiji domenskog zida koja raste s njegovom površinom, a ukupna energija s volumenom. Stoga je jednodomensko uređenje povoljnije što su čestice sitnije.

Kvantitativnim razmatranjem kritičnu veličinu jednodomenske čestice možemo procijeniti preko debljine domenskog zida $\lambda \approx a\sqrt{\varepsilon_{ex}/\varepsilon_{an}}$, gdje su ε_{ex} energija izmjene i ε_{an} energija anizotropije po atomu, a njihov omjer je obično $\varepsilon_{ex}/\varepsilon_{an} = 10^3\text{-}10^5$. Budući da je anizotropija povezana s orbitalnim gibanjem elektrona, ona ima relativistički faktor v^2/c^2 u usporedbi s energijom izmjene. U obzir treba uzeti i anizotropiju dipolnog podrijetla s energijom ε_d . Da bi bila jednodomenska, čestica mora biti promjera $d < \lambda\sqrt{\varepsilon_{an}/\varepsilon_d}$ za $\varepsilon_{an} \ll \varepsilon_d$, odnosno $d < \lambda(\varepsilon_{an}/\varepsilon_d)$ za $\varepsilon_{an} \gg \varepsilon_d$ [Frei 57]. U svakom slučaju, ta se granična veličina kreće od 15nm za slabo anizotropno željezo, do 500nm za jako anizotropni MnBi [Chudnovsky 98].

U sljedećem koraku ostaje pitanje smjera magnetizacije jednodomenske čestice bez primijenjenog polja. Budući da su materijali anizotropni, taj smjer neće biti proizvoljan. U slučaju jednoosne anizotropije, magnetizacija je duž iste te osi, u jednu ili drugu stranu, u smjeru najniže potencijalne energije magnetskog momenta (slika 2.1). Ako je anizotropija višeosna, smjer magnetizacije ovisi o energijama duž tih osi ali i o povijesti temperaturnopoljnog postupka. Anizotropija masivnih materijala kristalnog je podrijetla, a kod sitnih

⁴ Dipolna energija se često naziva i magnetostatska energija, kao i energija demagnetizacije.

čestica uzrokovana je još i njihovim oblikom.

Stanje jednodomenske čestice opisuje se pomoću jedinstvenog vektora magnetskog momenta. Njegov iznos je stalan pri niskim temperaturama jer se pojedinačni spinovi neće okrenuti i narušiti uređenje, budući da bi za to trebali energiju usporedivu s energijom izmjene, što znači zagrijati se do Curieve temperature. Ako je temperatura mnogo niža od Curieve, neće se pojaviti čak ni dugovalna magnonska pobuđenja koja bi promijenila magnetski moment čestice. Stoga je on pogodna veličina jer mu iznos ostaje stalan, a smjer mu se mijenja pod utjecajem polja i drugih parametara. Magnetizacije sustava čestica mijenja se promjenom smjera magnetskih momenata pojedinih čestica.

Energija anizotropije proporcionalna je volumenu čestice V i gustoći energije anizotropije K svojstvene materijalu. Smanjenjem volumena smanjuje se i visina energijskog bedema KV koji razdvaja dvije povoljne orientacije magnetskog momenta. Ispod neke vrijednosti bedem je tako nizak da zbog toplinskih fluktuacija preskoci iz jednog smjera u drugi postaju češći od opažanja. Takvo ponašanje naziva se superparamagnetskim, po analogiji s paramagnetskim gdje pojedinačni spinovi atoma fluktuiraju i raspodjeljuju se pri nekoj temperaturi po kutovima. Superparamagnetske čestice imaju vrlo veliki magnetski moment u usporedbi s paramagnetskim i on fluktira kao cjelovit.

Primjenom magnetskog polja jedno usmjereno postaje energijski povoljnije od drugoga, kako prikazuje slika 2.1 ovisnosti potencijalne energije o smjeru magnetskog momenta, koja je dana s

$$E = KV \cos^2 \theta - \mu B \sin \theta. \quad (2.16)$$

θ je kut otklona magnetskog momenta od ravnine okomite na os anizotropije. Skup nanočestica postaje magnetiziran u smjeru polja zbog promjene naseljenosti stanja.

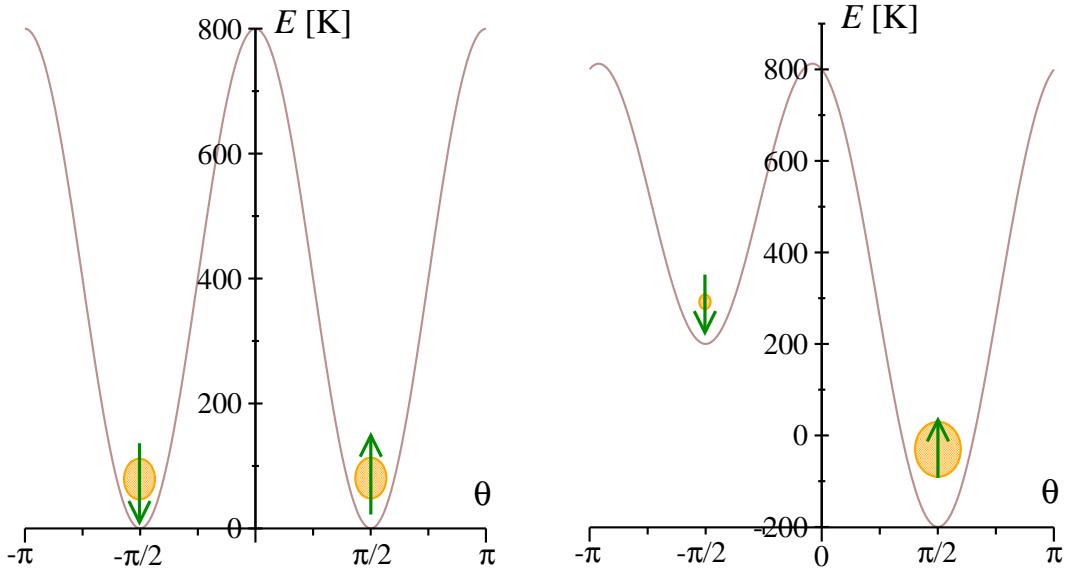
Frekvencija fluktuiranja magnetskog momenta preko energijskog bedema visine U pri temperaturi T dana je aktivacijskim zakonom ⁵

$$f = f_0 e^{-U/kT}, \quad (2.17)$$

gdje je f_0 frekvencija titranja spinova na dnu potencijalne jame [Brown 63, Chudnovsky 98]. On se češće izražava preko relaksacijskog vremena τ koje je prikladnije za opis relaksacije magnetizacije ansambla domena jednakih visina bedema

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}. \quad (2.18)$$

⁵ Taj zakon naziva se često Arrheniusovim, koji se originalno odnosi na kemijsku kinetiku.

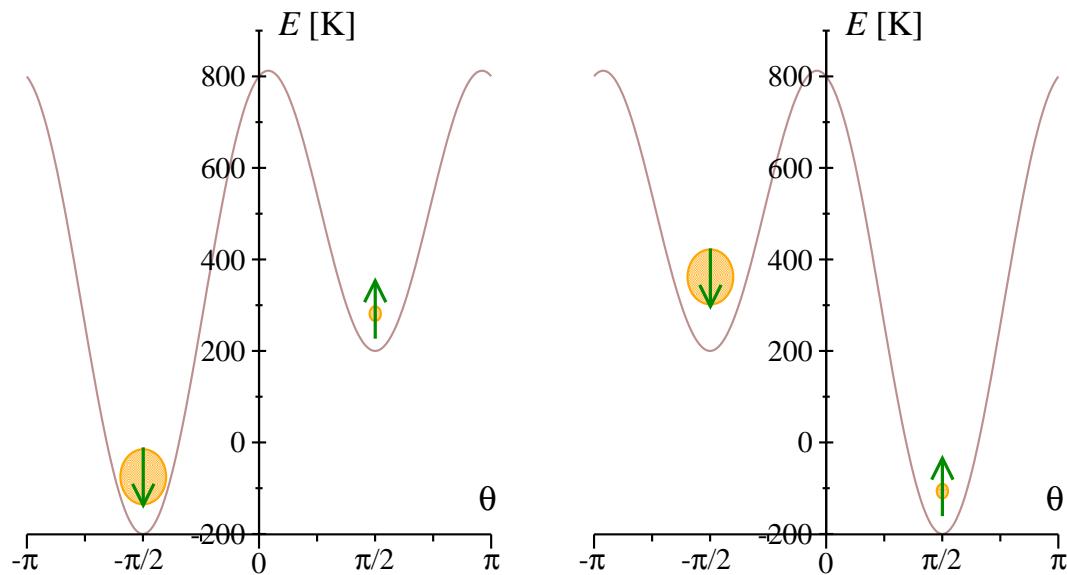


Slika 2.1: Potencijalna energija magnetskog momenta u ovisnosti o njegovom otklonu od ravnine okomite na os lako magnetiziranja. Lijevo: bez magnetskog polja. Desno: polje u smjeru prema gore. Veličina elipse simbolizira naseljenost stanja pri dovoljno visokoj temperaturi, a strelica smjer magnetizacije.

Za τ_0 obično se uzima 10^{-9} - 10^{-11} s [Chudnovsky 98, Gunther 95]. Iako postoji mnoge poteškoće u njegovu objašnjenju ([Bessais 92]), taj interval vrijednosti najčešće je u skladu s eksperimentalnim rezultatima.

Sniženjem temperature povećava se vrijeme relaksacije (smanjuje se frekvencija preskoka preko bedema), tako da ispod takozvane temperature ukočivanja T_B magnetski moment ostaje ukočen s jedne strane bedema unutar vremena promatranja. Magnetizacija sustava tada se mijenja sporo na vremenskoj skali eksperimenta nakon promjene magnetskog polja. Slika 2.2 prikazuje situaciju kad je uzorak ohlađen u polju prema dolje, čime većina čestica ima smjer magnetizacije prema dolje, te njihovi magnetski momenti postaju ukočeni bedemom anizotropije i ne mogu se brzo preokrenuti u novo ravnotežno stanje određeno poljem prema gore. Tako relaksacija magnetizacije teče sporo na vremenskoj skali promatranja. Kad je polje u smjeru različitom od osi anizotropije, situacija je nešto složenija.

Slijedeći ideju usitnjavanja materijala radi postizanja nanometarskih magnetski uređenih komadića dolazi se do mnogih problema. Usitnjavanje nije lako ni provoditi do tolikih dimenzija, materijal reagira s atmosferom, čestice nisu jednakog oblika ni veličine, niti su jednoliko orijentirane. Sve to ima za posljedicu složena fizikalna svojstva.



Slika 2.2: Potencijalna energija magnetskog momenta u ovisnosti o njegovom otklonu od ravnine okomite na os lako magnetiziranja. Lijevo: polje u smjeru prema dolje. Desno: polje u smjeru prema gore. Veličina elipse simbolizira naseljenost stanja ispod temperature ukočivanja, a strelica smjer magnetizacije.

2.5 Nanostrukturirani magnetski materijali

Magnetizam u nanostrukturiranim materijalima je nakon mnogo godina istraživanja još uvijek privlačna tema [Hernando 03]⁶. Nama je posebno zanimljivo da i u nekim nanostrukturiranim materijalima možemo imati jednodomenski magnetizam. On se može pojaviti u heterogenoj magnetskoj slitini u kojoj su sitne čestice (fero)magnetske faze raspršene u nemagnetskoj matrici, kao i sličnim nehomogenim slitinama [Crangle 91]. Modeliranje i računalno simuliranje magnetskih procesa u takvima slitinama još je uvijek vrlo aktualno i vrlo dobro reproducira magnetska svojstva [Bastos 02], što pomaže uspostaviti vezu između mikroskopske slike i makroskopskih mjerena.

U amorfnim, a i kristaliziranim sustavima česta je pojava spinskog stakla. To je takva magnetska faza u kojoj se javlja nasumično, ali kooperativno, zamrzavanje spinova na određenoj temperaturi staklastog prijelaza. Ispod te temperature nastaje izrazito ireverzibilno metastabilno zamrznuto stanje bez dugodosežnog magnetskog uređenja. Osim nasumičnosti koje uključuju nasumičan raspored magnetskih iona u nemagnetskoj matrici i nasu-

⁶ Primjerice, nije potpuno jasno zašto zamjena 7% atoma od $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_9$ u $\text{Fe}_{79}\text{Nd}_7\text{B}_9$ dovodi do povećanja koercitivnosti od 7 redova veličina.

mičnu jakost međudjelovanja među njima, za spinsko staklo su važna i natjecanja različitih međudjelovanja. Uglavnom se javlja međudjelovanje RKKY⁷ čija jakost oscilira mijenjajući predznak s udaljenošću, potom jednoionska magnetska anizotropija te Dzyaloshinsky-Moriya međudjelovanje⁸ [Blundell 01]. Osim toga javlja se i frustracija zbog nemogućnosti zadowoljenja najniže energije svih međudjelujućih parova u nekim rešetkama.⁹ Zbog svega toga osnovno stanje je višestruko degenerirano. Na visokoj temperaturi svi spinovi toplinski fluktuiraju. Smanjenjem temperature fluktuacija usporava i javljaju se lokalno korelirane strukture. Dalnjim smanjenjem temperature prema temperaturi prijelaza i te lokalne strukture postaju međusobno korelirane. Korelacija se širi na sve veću udaljenost i na temperaturi prijelaza sustav napokon nađe neko osnovno stanje i u njemu se zamrzne.¹⁰

Ispod temperature prijelaza stanje je metastabilno te se primjećuje spora magnetska relaksacija. Također, ispod temperature prijelaza javlja se razdvajanje krivulja magnetizacije mjerene nakon hlađenja bez polja i hlađenja u polju, slično kao kod ukočenih superparamagneta. Zbog svega toga nije lako razlikovati sustav spinskog stakla od sustava superparamagnetskih čestica. Radi isticanja razlike koriste se pojmovi zamrzavanja magnetskog momenta kod spinskog stakla i ukočivanja magnetskog momenta kod superparamagneta. Naravno, mnogi detalji mogu dati prevagu u slučaju dvojbi, a temelje se na raznovrsnim eksperimentima i odgonetavanju neidealnosti u njihovu ponašanju [Mydosh 93]¹¹. Uglavnom, fazni dijagram u kojem se promatra ponašanje materijala s promjenom udjela magnetskih atoma i temperature vrlo je bogat.¹²

Magnetske nehomogenosti u slitini dakle imaju slično ponašanje kao i skup magnetskih nanočestica. Magnetiziranje nehomogene neuređene slitine proces je koji rezultira histerezom čije je podrijetlo prisilno okretanje magnetskih momenata preko bedema anizotropije. Stoner

⁷ Ruderman, Kittel, Kasuya i Yosida uočili su postojanje dugodosežnog međudjelovanja u metalu koje može biti i antiferomagnetsko i feromagnetsko.

⁸ To je anizotropno međudjelovanje izmjene iona u pobuđenom stanju sa susjednim ionom u osnovnom stanju.

⁹ Školski primjer frustracije je antiferomagnetsko međudjelovanje na trokutnoj rešetci gdje treći spin ne može biti antiparalelan dvama već antiparalelnima.

¹⁰ O naravi ovakvog "faznog prijelaza" održavaju se povremeno skupovi, no mnoga pitanja su i dalje otvorena.

¹¹ Knjiga daje odličan pregled problematike spinskog stakla kao posebne magnetske faze, a autorov uvod je uistinu motivirajući za intenzivnije bavljenje tom tematikom.

¹² Umjesto riječima opisan je slikom u [Blundell 01], str. 170.

i Wohlfarth [Stoner 48] izračunali su petlje magnetske histereze uzimajući u obzir da svaki od tih magnetskih momenata ima određen smjer u osnovnom stanju zadan primjenjenim magnetskim poljem. Promjenom polja mijenja se i smjer magnetskih momenata, a time i ukupna magnetizacija sustava. Pri tome bedem uzrokuje ireverzibilnost, odnosno histerezu. Superparamagnetizam je od značaja i u geološkom smislu, jer u stijenama postoje nanočestice magnetskog materijala. Njihova spora magnetska relaksacija zanimljiv je aspekt magnetizma [Néel 55].

2.6 Molekulski nanomagneti

2.6.1 Molekulski magnetizam

Pristup odozgo-nadolje usitnjavanja materijala radi dobivanja nanostruktura supramolekulska kemija preokreće u pristup odozdo-nagore. Tako se sklapanjem tvari polazeći od atoma dobivaju željene složene molekule, kristali i nanostrukture. Najrašireniji postupak je kemijska sinteza u kojoj se koriste sitnije gradivne jedinice (skupine atoma) da bi se dobilo kompleksne molekule i kristale, pa čak i supramolekulske strukture nanometarskih dimenzija [Jurić 07b]. Sintezom se dobiju raznolike strukture, a za raspravu je koliko su one rezultat razradene strategije, a koliko sretnog nepredvidivog ishoda reakcije [Gatteschi 06].

I sam magnetizam izoliranih paramagnetskih iona u kompleksnoj molekuli vrlo je raznovrsna pojava [Jurić 08]. Popunjavanje spinskih stanja, a time i magnetizacija, ovise o spinu (multiplicitetu), simetriji oko iona, koordinaciji, preklapanju orbitala s orbitalama susjednih atoma, vezanju spinske i orbitalne kutne količine gibanja. Moguće je unutar jedne molekule ugraditi više magnetskih iona među kojima se javlja dodatno međudjelovanje. Primjerice, oksalatna skupina prenosi feromagnetsko međudjelovanje među kromovim i bakrovim ionima u kompleksnoj molekuli [Jurić 06], tako da se umjesto magnetskih svojstava izoliranih atoma [Novosel 08] javljaju i posljedice feromagnetskog vezanja. Moguće je i prenošenje međudjelovanja izmjene preko "rubova" molekula pomoću određenih skupina povezujući tako magnetske ione susjednih molekula. To međudjelovanje može biti slabije, primjerice preko slaganja bipiridinskih skupina [Jurić 07a], ali i jače [Zhong 90]. Jače vezanje može dovesti i do dugodosežnog uređenja s kritičnom temperaturom i desetke kelvina. Čitavo bogatstvo molekulskih struktura i magnetskih svojstava prikazano je i razrađeno u knjizi [Kahn 93].

Pod molekulskim magnetima smatraju se trodimenzionalno magnetski uređene strukture koje se sastoje od uglavnom velikih molekula u kojima uređenje nije uzrokovanom neposrednom izmjenom među magnetskim ionima, već preko nekih drugih atoma molekule. To se odnosi i na unutarmolekulsко međudjelovanje i na međumolekulsко međudjelovanje, no mnogi mehanizmi još nisu do kraja rasvijetljeni [Kahn 93]. Prvi takav feromagnet imao je Curievu temperaturu od 4.8K.¹³ Magnetsko uređenje može se pojaviti čak i u tvari čije molekule nemaju magnetske ione.¹⁴

Zgodan pregled novijih istraživanja molekulskih magneta s većim težištem na kvantne pojave nalazi se u zborniku [Linert 03], a područje molekulskog magnetizma vrvi neriješenim pitanjima [Miller 01].

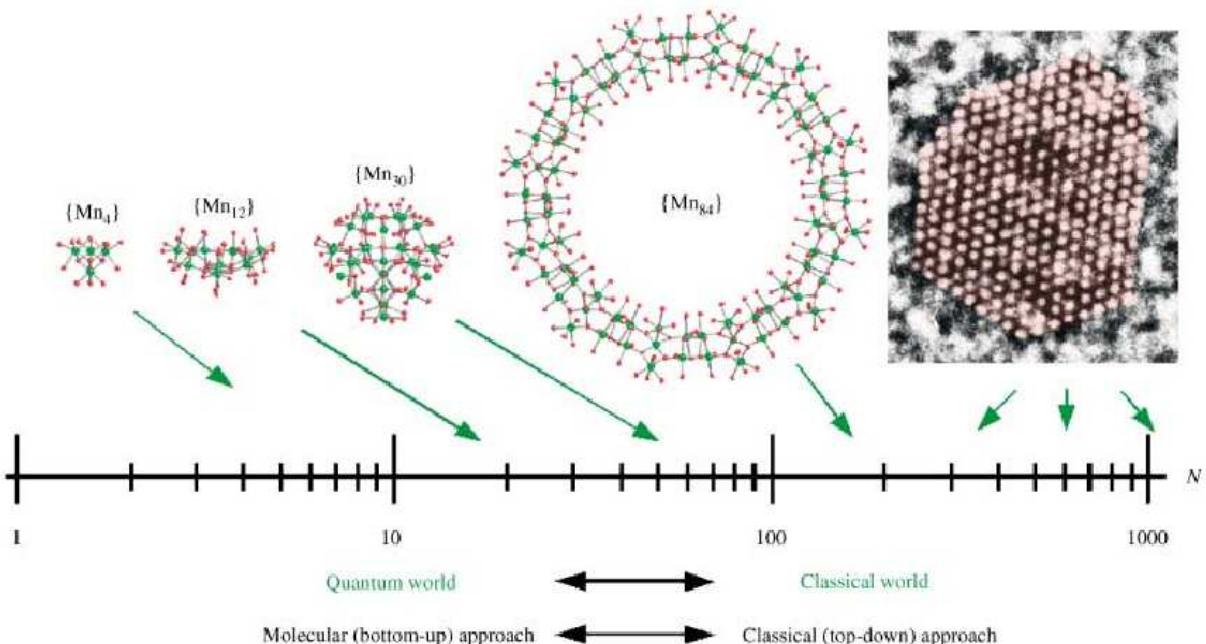
2.6.2 Jednomolekulski magneti

Primjer sretnog ishoda u otkrivanju novih struktura je i Mn₁₂-acetat [Lis 80], jedan od najpoznatijih jednomolekulskih magneta [Gatteschi 06] i njihov prototip [Mertes 03], nepredvidivi produkt reakcije Mn²⁺ s MnO₄⁻ u prisustvu acetatne kiseline. Daljnja tri desetljeća sinteze još nisu rezultirala spojem jednomolekulskog magneta višeg bedema anizotropije, nego što je ovaj kod Mn₁₂-acetata od oko 60K. Spin molekule u osnovnom stanju je 10. On nastaje magnetskim uređenjem unutar molekule, te otuda naziv magnet, a jednomolekulski je stoga što je međudjelovanje magnetskih dijelova susjednih molekula zanemarivo. Još k tome pri niskim temperaturama (ispod 4K) superparamagnetski moment ostaje ukočen s jedne strane bedema pa se može reći da molekula ostaje magnetizirana kao komad magneta. Zbog veličine molekule Mn₁₂-acetata čiji je veći promjer oko 1.55nm te manji oko 1nm, često ju se naziva (jedno)molekulskim nanomagnetom, po analogiji s magnetskom nanočesticom.

Ukočivanje je posljedica bedema anizotropije koji je zapravo specifičan skup svojstvenih stanja molekulskog spina 10 pod utjecajem cijepanja energije u nultom polju (slika 3.1). Ono je pak uzrokovano spinsko-orbitalnim međudjelovanjem, i to ne samo pojedinačnih manganovih iona, već i delokalizacijom cjelokupne strukture molekule. Magnetska anizotropija je rezultat tenzorske kombinacije doprinosa pojedinačnih iona i međudjelovanja ionskih parova. Stoga za dobiti jednomolekulski magnet nije dovoljno spojiti polinuklearnu kompleksnu mo-

¹³ Radi se o [Fe(Me₅C₅)₂][TCNE]·MeCN, vidjeti [Kahn 93].

¹⁴ Prvi poznati primjer bio je galvinoxyl s temperaturom prijelaza od 85K, iznad koje je feromagnetski, a ispod nje je antiferomagnetski, vidjeti [Kahn 93].



Slika 2.3: Položaj nekih manganovih jednomolekulske magneta na skali broja magnetskih atoma i usporedba s nanočesticom (desno) [Tasiopoulos 04].

lekulu velikoga spina, već i na poželjan način namjestiti osi anizotropija magnetskih atoma. Osim toga, metalni atomi moraju biti koordinirani tako da ne mogu stvarati čak ni vodikovu vezu među molekulama radi izbjegavanja dugodosežnog uređenja.

Kristalno polje također sudjeluje u ukupnoj anizotropiji, ali je teško razlučiti koliki je čiji doprinos. Započela su i istraživanja slaganja molekula kemijskim putem na površinu i čini se da one bez kristala gube svoja svojstva jednomolekulskega magneta [Sessoli 05], iako se smatralo da je anizotropija pretežito molekulske svojstvo [Sessoli 03]. Drugo istraživanje pokazuje da tanki slojevi jednomolekulskega magneta dobiveni kemijskim putem zadržavaju karakteristična magnetska svojstva, ali u malo oslabljenom obliku [Clemente-León 99]. Laser-skom depozicijom nanešen na površinu Mn_{12} -acetat također ostaje jednomolekulska magnet s oslabljenom anizotropijom [Means 04], uz još neke promjene izazvane neredom. Litografijom pomoću elektronskog snopa oblikovan na nanometarskoj skali Mn_{12} -acetat ne pokazuje promjenu ključnih svojstava [Kim 07], no tu se već ostvario i prijelaz prema kristalnom stanju.

Pored Mn_{12} -acetata jednako je tako zanimljiv i jednomolekulska magnet Fe_8 [Gatteschi 94, Sessoli 03]. Zatim je tu klasa spojeva nazvanih Keplerati zbog svoje utemeljenosti na geometrijskim oblicima, od kojih su najpoznatiji molibdenski i vanadijevi [Müller 03]. Oni spadaju u veliku skupinu policijanometalata i polioksometalata. Inače, manganove molekule

su pravi mamac za sinteze i istraživanje magnetizma, tako da se je došlo do Mn₈₄ kompleksa [Tasiopoulos 04] prikazanog na slici 2.3 zajedno s još nekim spojevima. Ta je molekula nešto sitnija od najmanjih istraživanih nanočestica. Spin joj je manji nego kod Mn₁₂-acetata. Molekula najvećeg spina ($S = 25$) je Mn₂₅, no nijedna od mnogih (~ 200) sintetiziranih nema viši bedem nego Mn₁₂-acetat [Wernsdorfer 05].

Uz skraćene nazine uvijek treba imati na umu da i sve ono što okružuje atome s magnetskim momentom također ima utjecaj na magnetska svojstva cjeline. Tako je primjerice sintetizirano tridesetak spojeva slične unutarnje strukture kao Mn₁₂-acetat, samo s drugačijim ligandima. Popis u knjizi [Gatteschi 06] sadrži uglavnom spojeve s raznim karboksilnim skupinama te manji broj sulfitnih ili fosfitnih vrsta skupina kao ligandima te sličnim kristalizacijskim molekulama. Njihova magnetska svojstva nisu detaljnije istraživana, samo se pokazalo da su donekle slična Mn₁₂-acetatu.

Na kraju, spomenimo još novije istraživanje, za koje možemo reći da se doslovce bavi jednomolekulskim magnetom, u smislu jedne jedine molekule. Molekule porfirina poprično planarne strukture u koje je ugrađen po atom željeza smještaju se na sloj Ni ili Co te se zbog međudjelovanja porfirina s površinom otvara niz mogućnosti za spinski ovisnu molekulsku elektroniku, nelinearnu optiku, pohranu informacija [Wende 07]. Postavljanje molekula Mn₁₂-acetata na površinu zlata i njihovo detektiranje pomoću skanirajućeg tunelirajućeg mikroskopa također je otvorilo mogućnost pohrane informacije u pojedinačne molekule [Cornia 03].

Poglavlje 3

Magnetska relaksacija nanomagneta

Nakon promjene magnetskog polja koje zadaje novo ravnotežno stanje svih magnetskih momenata, sustavu se mijenja magnetizacija. Magnetske pojave u nanomagnetima, uključujući razdvajanje $M(T)$ krivulja mjerenih nakon hlađenja bez polja i hlađenja u polju te magnetske histereze, objašnjene su sporom relaksacijom magnetizacije kao rezultatom sporih fluktuacija superparamagnetskih momenata preko bedema anizotropije [Bean 59]. Spora relaksacija znači da se ukupna promjena magnetizacije ne dogodi unutar vremena između mjerenja dviju točaka pa se promjena može izmjeriti dok vrijeme teče.

U skupu velikog broja nezavisnih identičnih jedinki s magnetskim momentom promjena magnetizacije proporcionalna je broju jedinki koje su još preostale za relaksaciju prema ravnotežnom stanju. Stoga je rješenje takve dinamike vremenski eksponencijalno približavanje ravnoteži

$$M(t) = M_{eq} + \delta M_0 e^{-t/\tau}, \quad (3.1)$$

gdje je M_{eq} ravnotežno stanje magnetizacije, a δM_0 početna "udaljenost" magnetizacije od ravnotežne vrijednosti. M_{eq} je nula u slučaju iščezavajućeg polja za (super)paramagnetski uzorak.

Mjerenjem relaksacije magnetizacije kao makroskopske veličine saznaju se detalji o mikroskopskoj strukturi koristeći odgovarajuće modele. Pored očekivane klasične relaksacije toplinskom aktivacijom magnetskih momenata preko bedema anizotropije javlja se i druga mogućnost: proći kroz bedem procesom tuneliranja. Ta kvantna pojava uočava se i na nanomagnetima koji su na granici između mikroskopske/atomske i makroskopske razine. Stoga su oni izazovni sustavi za proučavanje makroskopskog kvantnog tuneliranja [Takagi 02].

3.1 Klasična relaksacija magnetizacije

Relaksacijsko vrijeme τ ovisi o temperaturi T , a eksperimenti su često dobro opisani ovisnošću

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}. \quad (3.2)$$

To slijedi i iz jednadžbe 2.17, što govori da se relaksacija odvija aktivacijom preko bedema U uzrokovanim toplinskim fluktuacijama [Chudnovsky 98, Gatteschi 06]. Unutar tog okvira može se razumjeti i eksponencijalna relaksacija s vremenom, tj. jednadžba 3.1.

To nije baš jednostavan teorijski problem, ako će se rješavanju pristupiti strogo. Zgodno ga je skicirati za jednomolekulski magnet [Gatteschi 06], a potom lako preslikati na nanočestice koje su bliže makroskopskoj granici nego što su molekule.

Spinski hamiltonijan u slučaju anizotropije opisane tenzorom \mathbf{D} , koji se može zamisliti i kao utjecaj kristalnog polja i kao anizotropiju u molekuli, glasi

$$\mathbf{H}_D = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}. \quad (3.3)$$

Tomu treba dodati Zeemanov član s poljem \vec{B} koje djeluje na spin molekule

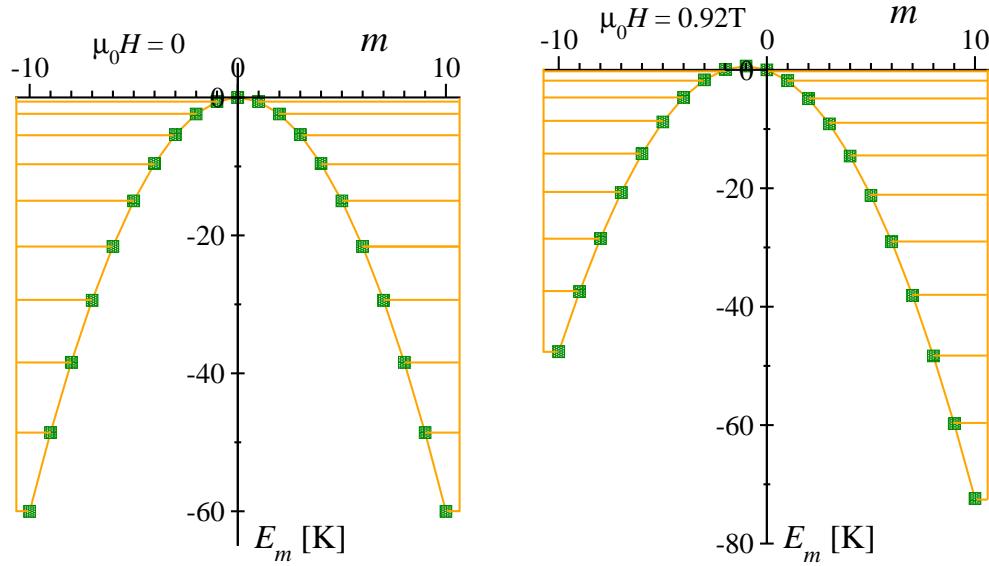
$$\mathbf{H}_B = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}, \quad (3.4)$$

gdje je \mathbf{g} tenzor g-faktora. U slučaju osne simetrije kristalnog polja (i izotropsnog g-faktora) ukupni spinski hamiltonijan u najgrubljoj aproksimaciji glasi

$$\mathbf{H} = -|D|S_z^2 + g\mu_B B_z S_z, \quad (3.5)$$

gdje je B_z magnetsko polje primjenjeno u smjeru osi anizotropije z , S_z je projekcija spina u istom smjeru, a uočeno je da je kod Mn₁₂-acetata energija anizotropije D (općenitije rečeno cijepanje u nultom polju) negativna. Isti je takav i izraz za energije E_m stanja spinskih projekcija m koja su svojstvena operatoru S_z . One su prikazane na slici 3.1 (lijevo) gdje se vidi oblik potencijalnoga bedema koji razdvaja stanja s $m < 0$ u lijevoj potencijalnoj jami od stanja s $m > 0$ u desnoj potencijalnoj jami. Pri dovoljno visokoj temperaturi, kad su frekvencije prelaska preko bedema takve da se ravnotežna naseljenost stanja uspostavlja brže nego obavljamo mjerjenje, magnetizaciju sustava možemo izračunati preko izraza za srednju vrijednost koji je u skladu i s Van Vleckovom jednadžbom 2.10

$$M(T, H) = N g \mu_B \frac{\sum_{m=-10}^{10} m e^{-E_m/kT}}{\sum_{m=-10}^{10} e^{-E_m/kT}}. \quad (3.6)$$



Slika 3.1: Energije svojstvenih stanja spina 10 u slučaju anizotropije bez primijenjenog polja (lijevo) i s primijenjenim poljem (desno) za jednomolekulski magnet Mn_{12} -acetat.

Analiza pokazuje izvrsno slaganje ovako izračunate magnetizacije i one izmjerene na monokristalu Mn_{12} -acetata [Žilić 02], a osim toga prilagodba funkcije $M(T, H = \text{konst.})$ na mjerena za temperature od 5-30K daje i parametar $D = -0.56\text{K}$ koji je u skladu s dodatašnjim rezultatima (primjerice [Sessoli 93]).

Za niske temperature ravnoteža se ne uspostavlja tako brzo. Vjerojatnost prelaska iz najnižeg stanja s jedne strane bedema na njegovu drugu stranu proporcionalna je vjerojatnosti zauzeća stanja na vrhu, pa se lako pokaže^{1, 2}

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{\frac{-|D|S^2}{kT}}. \quad (3.7)$$

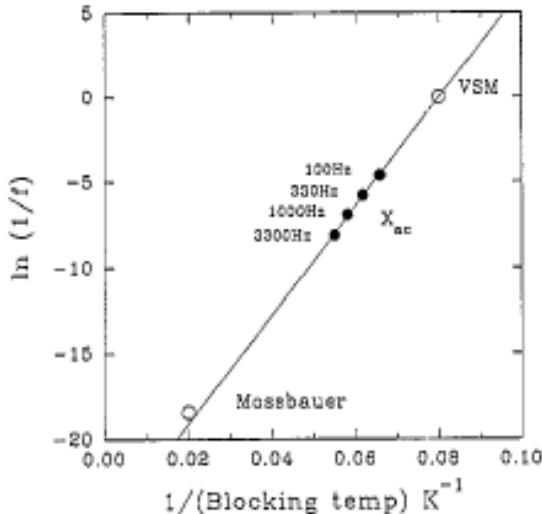
U slučaju primijenjenog magnetskog polja B_z za nepovoljnu projekciju spina visina bedema (vidjeti sliku 3.1 desno) umjesto $|D|S^2$ postaje

$$U = |D| \left(S - \frac{g\mu_B|B_z|}{2|D|} \right)^2. \quad (3.8)$$

Tretiranjem prijelaza među spiskim stanjima kao Markovljeve procese dobije se vremenski ovisno rješenje za magnetizaciju koja je superpozicija eksponencijalnih funkcija. To je u skladu s eksperimentalno uočenom jedno-eksponencijalnom promjenom ako se shvati da je jedno karakteristično vrijeme relaksacije mnogo dulje od svih ostalih. Kod Mn_{12} -acetata

¹ Puni izvod i rezultat su nešto složeniji i prikazani u [Gatteschi 06].

² Kod Mn_{12} -acetata $S = 10$ ne treba pomiješati s operatorom spina \mathbf{S} .



Slika 3.2: Odnos frekvencije mjerena i temperature ukočivanja kod feritinskog superparamagneta [Kilcoyne 95].

zbog energijskog spektra kakav jest vrijeme relaksacije iz najnižeg stanja s jedne strane na drugu stranu bedema pri niskim temperaturama je mnogo dulje od svih ostalih vremena koja odgovaraju prijelazima unutar iste strane bedema ili prijelazima preko bedema iz viših stanja. Što je viša temperatura, to je odstupanje ovog rješenja od Arrheniusova zakona veće, jer se najdulje vrijeme relaksacije počinje približavati još nekim vremenima relaksacije.

Za određivanje prefaktora τ_0 potrebno je povezati spinske prijelaze s izvorom energije, a to je međudjelovanje spina s fononima. Ono se može zapisati pomoću lokalnog istezanja i lokalnog okretanja u spinskoj rešetki. Pomoću Fermijeva zlatnog pravila dobije se vjerojatnost prijelaza

$$\gamma_m^{m'} = \frac{v}{4\pi^2\hbar} \sum_{\rho} \int \frac{d^3q}{e^{\frac{\hbar\omega_{q,\rho}}{kT}} - 1} |\langle m' | U_{q,\rho}(\mathbf{S}) | m \rangle|^2 \delta(E_{m'} - E_m + \hbar\omega_{q,\rho}), \quad (3.9)$$

gdje je v volumen jedinične čelije, q vektor recipročne rešetke, ρ fononski mod, a

$$U_{q,\rho} = i\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_{q,\rho}}} \sum_{\alpha\xi\zeta} q_{\alpha} \Lambda_{\alpha\rho\xi\zeta} S_{\xi} S_{\zeta}, \quad (3.10)$$

gdje je M masa jedinične čelije, a Λ koeficijenti u lineariziranom međudjelovanju spina i fonona. Gruba procjena nakon dugotrajnog računa i uz nepoznavanje mnogih veličina provedena u [Gatteschi 06] daje za Mn₁₂-acetat

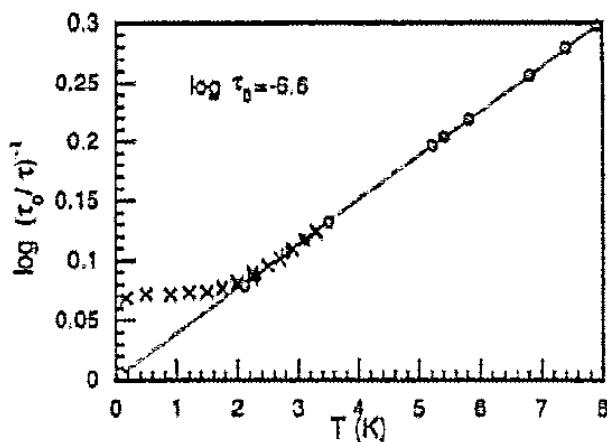
$$\tau \approx (10^{-7}\text{s}) \cdot e^{\frac{60K}{T}}. \quad (3.11)$$

Ako se uzme da je temperatura ukočivanja ona temperatura pri kojoj je vrijeme relaksacije jednako trajanju jednog mjerena, to jest recipročnoj frekvenciji kojom uređaj registrira

podatke, dobije se ovisnost prikazana na slici 3.2. Ona potvrđuje da kod feritina kao pravog modelskog superparamagneta Arrheniusov zakon jest također primjenjiv [Kilcoyne 95].

Provedeno razmatranje se može lako proširiti i na nanočestice, s razlikom da one imaju mnogo veći magnetski moment, pa je mnogo veći i broj stanja, zatim je veća anizotropija (vidjeti sliku 2.1), a u skupu nanočestica uvijek postoji i raspodjela po veličini i obliku. No, Arrheniusov zakon koristi se uspješno u objašnjenju magnetskog ponašanja i takvih sustava.

Pored odstupanja od Arrheniusova zakona pri višim temperaturama zbog pojavljivanja više komponenata eksponencijalnih funkcija, pri niskim temperaturama također dolazi do odstupanja od njega, kako se vidi na slici 3.3.



Slika 3.3: Ovisnost brzine relaksacije magnetizacije jednomolekulskog magneta Fe_8 o temperaturi [Paulsen 95].

3.2 Kvantno tuneliranje magnetizacije

Zaravnjanje na ovisnosti brzine relaksacije o temperaturi pri niskim temperaturama (slika 3.3) znači da mehanizam relaksacije odstupa od Arrheniusova zakona iskazanog jednadžbom 2.17. τ poprima konstantnu vrijednost ispod određene temperature. To znači da se brzina relaksacije više ne smanjuje sniženjem temperature, što ukazuje na mehanizam relaksacije neovisan o temperaturi, a to je kvantno tuneliranje spina.

Pri predviđanju kvantnog tuneliranja magnetizacije kod nanočestica pokazano je da je brzina tuneliranja tolika da ono postaje eksperimentalno uočljivo [Chudnovsky 88]. To otvara nove mogućnosti u proučavanju makroskopskog kvantnog tuneliranja [Caldeira 81] uvrštenog u redovitu dinamiku sustava s dva stanja [Leggett 87]. Makroskopsko kvantno tuneliranje s

mnogih aspekata razrađeno je u udžbeniku [Takagi 02]. Ako je magnetski moment m nanočestice mnogo veći od Bohrova magnetona, može ga se smatrati makroskopskim. Naime, tada mu se komponente mogu istovremeno odrediti budući da međusobno gotovo komutiraju jer vrijedi

$$m_i m_j - m_j m_i = 2i\mu_B \epsilon_{ijk} m_k \ll m_{i,j,k}^2, \quad (3.12)$$

gdje je ϵ_{ijk} jedinični antisimetrični tenzor. Stoga su nanočestice prikladni kandidati za makroskopsko kvantno tuneliranje. Također, one su lijepo mjesto za uvođenje novog koncepta, magnetskih instantona. Oni se dobiju zamjenom vremena imaginarnim vremenom it , pa tada promatranje prolazaka kroz bedem prelazi u promatranje gibanja unutar naopačke izvrnute potencijalne jame. Magnetski instantoni tako postaju rješenja za prijelaze ispod bedema te opisuju kvantno tuneliranje magnetizacije u jednodomenskim česticama dajući i učestalost pokušaja i vjerojatnost tuneliranja [Chudnovsky 98].

Nadalje, zbog očuvanja ukupne kutne količine gibanja nanočestice pri tuneliranju iz stanja magnetizacije M u $-M$ mora se njen mehanički dio promijeniti za $2\gamma^{-1}M$, gdje je γ giromagnetski omjer. To odgovara promjeni energije od barem nekoliko kelvina, pa bi po tome tuneliranje bilo nemoguće. Najjednostavniji izlaz iz problema je ugrađivanje čestice u matricu koja će odnesti mehaničku kutnu količinu gibanja, a da bi ona to efikasno uradila, trebala bi biti barem 100 puta veća nego čestica.

Chudnovsky i Gunther su pokazali da za trajektoriju koja minimizira djelovanje slijedi brzina tuneliranja [Chudnovsky 88]

$$\Gamma \simeq \omega_H a_H e^{-\frac{8}{3}S\sqrt{K_{\parallel}/K_{\perp}}(1-H/H_b)^{3/2}}, \quad (3.13)$$

gdje je H_b polje koje uništava bedem, a_H bezdimenzionalna oscilatorna veličina, $\omega_H = 2\gamma M^{-1} \sqrt{(1-H/H_b)K_{\parallel}K_{\perp}}$. K_{\parallel} je gustoća anizotropije za povoljan smjer magnetizacije, a K_{\perp} za nepovoljan promatrane feromagnetske čestice. Stoga se primjenom polja može postići značajna brzina tuneliranja i za česticu spina S preko 10^5 . Razni modeli za različite slučajeve anizotropije i primijenjenog polja daju rezultate iz kojih se može procijeniti brzinu tuneliranja te se vidi da ona može biti značajna [Chudnovsky 98].

Jednaki postupak za antiferomagnetsku česticu daje [Barbara 90]

$$\Gamma \simeq |\cos s\pi| \omega_0 e^{-\frac{2V}{\hbar\gamma} \sqrt{2\chi_{\perp} K_{\parallel} + M^2 \frac{K_{\parallel}}{K_{\perp}}}}. \quad (3.14)$$

Ovo je za necjelobrojne nekompenzirane spinove s jednako nuli, kao i u slučaju kad ne ma anizotropije u nepovoljnemu smjeru ($K_{\perp} = 0$). Taj izraz za veliku nekompenziranost

magnetizacije ($M \gg \sqrt{\chi_{\perp} K_{\perp}}$) liči na izraz 3.13.

I dok su uočavanju tuneliranja magnetizacije u nanočestičnim sustavima postojale velike prepreke zbog raspodjele po visinama bedema i drugih problema, novu nadu donijelo je uočavanje rezonantnog kvantnog tuneliranja u Mn₁₂-acetatu pri niskim temperaturama [Novak 94, Friedman 96, Hernandez 97]. Među stanjima s preklapajućim delokaliziranim valnim funkcijama moguć je prelazak, što u našem slučaju znači prelazak s jedne strane bedema na drugu stranu i nazad, i to neovisno o tome ima li toplinske energije. Miješanje valnih funkcija je najjače u slučaju degeneriranih stanja.

Izolirani spin, iako kao takav ne postoji, dobar je za uvesti problematiku tuneliranja. Za Mn₁₂-acetat on je opisan hamiltonijanom 3.5. Stanja s $m > 0$ i $m' < 0$ su degenerirana pri magnetskom polju $B_{mm'}$ danim s

$$g\mu_B B_{mm'} = |D|(m + m'). \quad (3.15)$$

Vidimo (slika 3.1) da se među svim stanjima s lijeve i desne strane bedema degeneracija dogodi pri istom polju (jer je $m - 1 + m' + 1 = m + m'$). $m + m'$ naziva se rednim brojem rezonancije N . Tuneliranje spina bilo je uočeno preko skokova na petlji histereze koji su sejavljali pri poljima $B = N \cdot \frac{D}{g\mu_B}$ [Friedman 96]. Takav oblik ovisnosti omogućuje precizno određivanje energije anizotropije D iz tih skokova. No, po ovako postavljenom hamiltonijanu kao u izrazu 3.5 tuneliranja ne bi ni bilo, jer svako stanje $|m\rangle$ je svojstveno zbog njegove dijagonalnosti. Potrebno je u opis dodati nedijagonalan član. Najjednostavnije je ubaciti transverzalno magnetsko polje B_x okomito na os anizotropije. Time se ukida degeneracija te uspostavlja procjep tuneliranja $\hbar\omega_T$ za koji račun smetnje [Hartmann-Boutron 95] daje

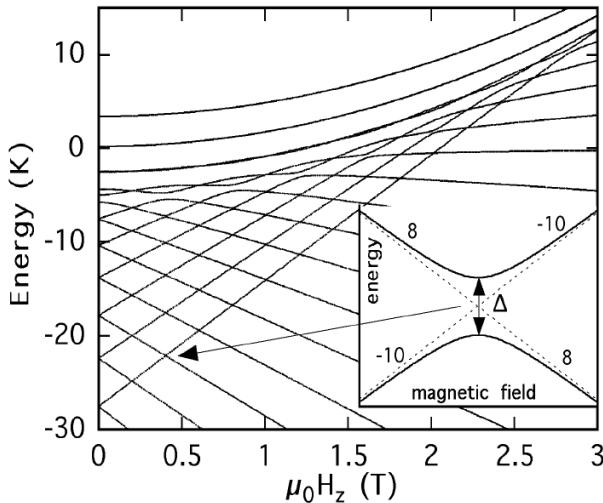
$$\hbar\omega_T = \frac{4|D|S^2}{(2S)!} \left(\frac{g\mu_B B_x}{2|D|} \right)^{2S}. \quad (3.16)$$

U slučaju kad se uzme nedijagonalni član najnižeg reda dopušten simetrijom tetragonske anizotropije $C(\mathbf{S}_+^4 + \mathbf{S}_-^4)$, procjep tuneliranja je [Hartmann-Boutron 95]

$$\hbar\omega_T = \frac{4|D|S^2(2S)!}{[(S/2)!]^2} \left(\frac{C}{16|D|} \right)^{S/2}. \quad (3.17)$$

Frekvencija ω_T odgovara frekvenciji osciliranja stanja između lijeve i desne strane bedema i može biti toliko visoka da je uočljiva neposrednim mjeranjem (kod [Bellessa 99] pri 680MHz).

Frekvenciju tuneliranja teško je mjeriti kao takvu. Njeno određivanje zgodnije je provesti pomoću Landau-Zener-Stückelberg pristupa temeljenog na prijelazima među dvama stanjima



Slika 3.4: Energije spinskih stanja Fe_8 u ovisnosti o polju. U umetku se vidi značenje procjepa tuneliranja i zaobilaska presijecanja [Wernsdorfer 00a].

[Landau 32, Zener 32, Stückelberg 32] pri adijabatskoj promjeni nekog uvjeta [Neumann 29]. Promjenom magnetskog polja mijenjaju se energije spinskih stanja te dolazi do njihova presijecanja. Pri polju presijecanja pod utjecajem međudjelovanja koje miješa stanja nastaje procjep tuneliranja. Za sporu promjenu polja događa se prijelaz među stanjima mehanizmom zaobiđenog presijecanja (engl. avoided crossing). Za Fe_8 to je ilustrirano na slici 3.4.

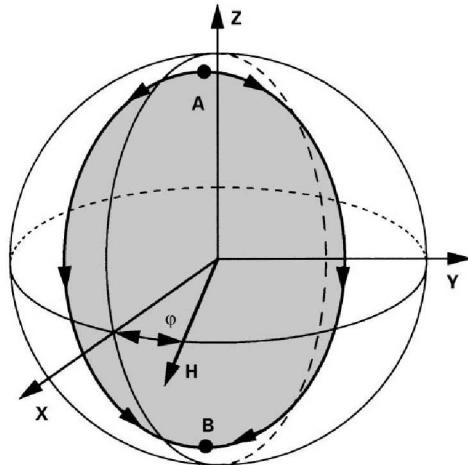
Vjerojatnost prijelaza iz stanja $m > 0$ u stanje $m' < 0$ pri sporoj promjeni polja brzinom dB_z/dt preko vrijednosti gdje je $E_m = E_{m'}$ ovisi o procjepu $\Delta_{mm'}$ (koji odgovara $\hbar\omega_T$) na način [Leuenberger 00b, Wernsdorfer 00b]

$$P_{mm'} = 1 - e^{-\frac{\pi \Delta_{mm'}^2}{2\hbar g \mu_B |m-m'| dB_z/dt}}. \quad (3.18)$$

Tom metodom određena ovisnost procjepa tuneliranja kod Fe_8 o primijenjenom transverzalnom polju pokazuje oscilatorno ponašanje [Wernsdorfer 00b]. Ono se može objasniti novim kvantomehaničkim učinkom: interferencijom kvantnih faza dviju spinskih "putanja" [Wernsdorfer 99]. Topološkog je podrijetla i temelji se na potisnuću destruktivnom interferencijom među dvjema putanjama tuneliranja [Loss 92], ilustrirano na slici 3.5. Sama pojava je i općenitija, a pokazano je da osim fazne razlike dinamičkog podrijetla nastaje i fazna razlika zbog geometrijskih razloga [Berry 84]³, slično kao kod Bohm-Aharonova učinka. Oscilatorno ponašanje procjepa tuneliranja u ovisnosti o B_x uočeno je i kod Mn_{12} -acetata

³ Faze geometrijskog podrijetla na različitim putanjama poznate su kao Berryeve faze.

[Wernsdorfer 02b], čime je određena i energija transverzalne anizotropije $E = 0.06\text{K}$.



Slika 3.5: Sferna ploha spinskog stanja po kojoj se iz A u B može doći dvjema putanjama, a razlika faza među njima ovisi o vektoru magnetskog polja [Wernsdorfer 99].

3.3 Klasična i kvantna magnetska relaksacija

Relaksacija magnetizacije zapravo je složenija nego što govore poglavlja 3.1 i 3.2 jer imamo kombinaciju klasičnih i kvantnih procesa, odnosno toplinske aktivacije i kvantnog tuneliranja.

Ako se vrijeme klasične relaksacije Mn₁₂-acetata računa po formuli 2.17 uzimajući provjerene parametre $D/k = 0.61\text{K}$ i $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-7}\text{s}$ [Barbara 99], dobije se vrijednosti u tablici 3.1. S druge strane, za frekvenciju tuneliranja uz $B_z = 0$ i $B_x = 0.01\text{T}$ dobije se prema formuli 3.16 [Garanin 97] vrijednosti u tablici 3.2.

Vrijeme relaksacije za toplinsku aktivaciju značajno ovisi o temperaturi i polju, a za tuneliranje vrlo jako o polju i još više o stanjima. Tako se u natjecanju tih dvaju načina relaksacija ovisno o polju i temperaturi može ostvariti brzina tuneliranja među nekim stanjima mnogo veća od brzine toplinskih prijelaza ili brzina tuneliranja usporediva s brzinom toplinske relaksacije [Barbara 99, Sessoli 03]. U slučaju kad je brzina tuneliranja mnogo manja od brzine toplinske aktivacije, spin se toplinski pobuđuje prema višim stanjima i zato nema tuneliranja među osnovnim stanjima. Ako je među nekim višim stanjima brzina tuneliranja usporediva s toplinskom aktivacijom, događa se tuneliranje među tim stanjima. To se naziva toplinski potpomognuto tuneliranje (engl. thermally assisted tunnelling), jer su spinovi toplinski pobuđeni na viša stanja među kojima se javlja tuneliranja. Pri višim stanjima od ovih brzina tuneliranja je veća od brzine aktivacije, pa su stanja sa suprotnih strana bedema "kratko spo-

Tablica 3.1: Vrijeme τ klasične relaksacije magnetizacije Mn_{12} -acetata pri različitim temperaturama T u polju $B_z = 0$.

$T[\text{K}]$	10	5	4	3.5	3	2	1
τ	$93\mu\text{s}$	42ms	0.88s	7.8s	140s	43dana	$2 \cdot 10^{12}\text{ god.}$

Tablica 3.2: Frekvencija tuneliranja ω_T među različitim stanjima projekcije spina $m > 0$ i $m' < 0$ uz $B_z = 0$ i $B_x = 0.01\text{T}$.

$m = -m'$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\omega_T[\text{Hz}]$	$3 \cdot 10^8$	10^5	3	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-17}$	10^{-23}	$2 \cdot 10^{-30}$	10^{-37}	$2 \cdot 10^{-45}$

jena". Tada se toplinska relaksacija odvija kao da je bedem efektivno snižen tuneliranjem. Taj se proces u literaturi naziva toplinski aktiviranim tuneliranjem (engl. thermally activated tunnelling), a ilustrativno ga je nazvati i tuneliranjem potpomognuta aktivacija.

Vremenska relaksacija u slučaju toplinski potpomognutog tuneliranja odstupa od eksponencijalne [Ohm 98]. Ovakva složena ponašanja još uvjek se mogu obuhvatiti računima [Hartmann-Boutron 96]. Vrlo detaljan račun koji uzima u obzir i tuneliranje među stanjima i toplinske prijelaze reproducirao je prilično vjerno dotad izmjerene ovisnosti relaksacijskih vremena o polju te je dao i jakosti spin-fonon vezanja [Leuenberger 00a].

Prije izračunati parametri nisu bili dovoljni u objašnjenju uočenog tuneliranja [Garanin 97]. Primjerice, transverzalno polje B_x bi trebalo biti reda veličine 1T. Osim toga, nedijagonalni član $C(\mathbf{S}_+^4 + \mathbf{S}_-^4)$ dodan spiskom hamiltonijanu 3.5 ne može izazvati prijelaze među stanjima parnog m s jedne strane i neparnog m' s druge strane bedema. Mnoge su rasprave o tome koje nedijagonalne članove se smije ili ne smije uključiti u hamiltonijan, te koji su potrebni ili ne za objašnjenje tuneliranja. Također, izmjerene širine rezonancija su prevelike s obzirom na širine energijskih razina, čak i u slučaju kad se uračuna hiperfino međudjelovanje.

Izlaz iz tih problema traži se u dislokacijama kristala [Chudnovsky 01]. One narušavaju periodičnost i zakreću lokalne osi anizotropije molekula, čime se mijenjaju longitudinalna polja uzduž osi anizotropije molekule i proizvode transverzalne komponente. Relativna koncentracija od 10^{-6} središta dislokacija proizvodi dovoljno širenje rezonancija te frekvenciju tuneliranja koja može objasniti pojavu [Garanin 02a]. Time se inače rješava i problem nevelike osjetljivosti tuneliranja na nagnutost kristala s obzirom na polje, jer ionako su već mnoge molekule nagnute zbog dislokacija. Odstupanje od eksponencijalne vremenske relaksacije

magnetizacije u kelvinskom i subkelvinskom području također se može objasniti dislokacijama jer one uvode raspodjelu po vremenima relaksacija koje se superponiraju. Jednoosna anizotropija u kombinaciji s dislokacijama dovoljna je za objasniti i druge rezultate, kao što je širina linija u elektronskoj paramagnetskoj rezonanciji [Garanin 02b]. Kvantitativno je vrlo teško istraživati vezu dislokacija i relaksacija, no pokazano je da namjerno izazivanje dodatnih dislokacija uzastopnim naglim grijanjem i hlađenjem povećava brzinu relaksacija u režimu tuneliranja [Torres 04]. Međutim, i ta tematika je nedorečena [Gatteschi 06].

Kvantno-mehanički računi nisu previše obrađivali Mn₁₂-acetat. Ipak, teorijom funkcionala gustoće pokazano je da vibracijski pobuđena izobličenja molekule preko spin-orbit-vibron vezanja doprinose anizotropiji četvrtog reda, a time i tuneliranju spina [Pederson 02]. To pokazuje da pored statičnih izobličenja tuneliranju također doprinose i dinamična.

Ako se vratimo na nanočestice, odmah se suočavamo s grubljim problemom: raspodjelom čestica barem po volumenu. Budući da visina bedema ovisi o volumenu, a relaksacijsko vrijeme o visini bedema, i to eksponencijalno, time se javlja superpozicija relaksacija u vrlo širokom rasponu karakterističnih vremena. Tako postaje teško pratiti kvantne učinke jer svi procesi i svojstva jako ovise o volumenu, ali i o obliku i smjeru osi anizotropije svake čestice.

Na makroskopskom skupu nanočestica tuneliranje magnetizacije moguće je vidjeti fenomenološki kao prestanak opadanja brzine relaksacije s opadanjem temperature [Tejada 96]. Tako je uočeno i kod jednomolekulskog magneta Fe₈ [Caneschi 98]. No, problem je kod nanočestica što i određena divergirajuća raspodjela po volumenu (primjerice $f(V) \propto 1/V$) može dati naizgled takvu ovisnost brzine relaksacije o temperaturi [Chudnovsky 98], i to baš u niskotemperaturnom dijelu gdje se nadamo uočiti tuneliranje.

Procjena temperature ispod koje se javlja tuneliranje magnetizacije dobije se usporedbom izraza za brzinu toplinske relaksacije 3.2 i izraza za brzinu tuneliranja 3.13 ili 3.14, odnosno usporedbom eksponenata u tim izrazima. Tako se za temperature prijelaza u kvantni režim relaksacije dobiju

$$T_Q = \frac{3\hbar\gamma}{8kM} \sqrt{K_{\parallel}K_{\perp}} \sqrt{1 - \frac{H}{H_b}} \quad (3.19)$$

za feromagnetske čestice i

$$T_Q = \frac{\mu_B}{k} \sqrt{\frac{K}{\chi_{\perp}}} \quad (3.20)$$

za antiferomagnetske. Uzimanjem karakterističnih veličina proizlazi T_Q reda desetaka milikelvina za feromagnetske čestice, dok za antiferomagnetske T_Q ulazi i u područje od nekoliko

kelvina. Pritom je povoljna činjenica da se i magnonska pobuđenja (disperzijske relacije dane u poglavlјima 2.2.1 i 2.2.2) javljaju pri nižim temperaturama kod feromagneta, a višim kod antiferomagneta ili ferimagneta pa ne izazivaju dodatno zbumjivanje u prepoznavanju tuneliranja [Awschalom 92a].

Toplinsku relaksaciju od tuneliranja načelno je moguće razlikovati i u mjerenu magnetizacije, a ne tek iz analize brzine relaksacija. $M(T)$ krivulja mjerena nakon hlađenja bez polja i njen maksimum se u slučaju toplinske relaksacije sustava superparamagneta pomiče u skladu s Arrheniusovim zakonom 2.17. Sva takva mjerena polaze od malih vrijednosti magnetizacije pri niskoj temperaturi te postižu maksimum i onda dalje padaju povećanjem temperature (primjerice slika 6.1 na stranici 58). No, pri niskoj temperaturi trebalo bi se uočiti obilježje kvantnog superparamagnetizma kao $M \propto 1/T$ zbog fluktuacija magnetskih momenata izazvanih kvantnim tuneliranjem. To je uočeno na vrlo sitnim i vrlo anizotropnim (1.5nm CoFe_2O_4) nanočesticama [Hsieh 03]. Takav doprinos magnetizaciji nije lako uočiti jer najsitnije čestice u uzorku doprinose vrlo malo u ukupnoj magnetizaciji.

I kod jednomolekulskega magneta postoje sumnje u postojanje tuneliranja. Pokazano je da rezonantni karakter relaksacije ne mora biti posljedica kvantnog tuneliranja spina, već može dolaziti od određene raspodjele po bedemima [Friedman 98]. I mjerena pokazuju prisustvo različitih bedema u Mn_{12} -acetatu i -benzoatu [Evangelisti 99], s tim da su razlučivi jer ih je samo dvije vrste i nisu široko raspodijeljeni. Inače, široka raspodjela po bedemima u Mn_{12} -acetatu bila je predložena kao rješenje za potrebnu širinu rezonancija i uzroke tuneliranja te neeksponecijalnu relaksaciju [Mertes 01]. No, podrijetlo raspodjele nije bilo poznato do uvođenja dislokacija [Chudnovsky 01]. S druge strane, relaksacija u kojoj se magnetizacija mijenja kao kvadratni korijen vremena, znak je toplinski potpomognutog tuneliranja [Prokof'ev 98]. Korijenska relaksacija unutar početnog kratkog vremena procesa potječe od međudjelovanja dipolno-dipolne prirode između jezgre i elektronskih spinova. Pritom je važno da je ono dinamično u vremenu, to jest mijenja se kako se dogodi koja promjena spinskog stanja. Još jedna dinamička pojava jest lavinska relaksacija [Barco 99] u kojoj toplina dobivena pri tuneliranju na određenom mjestu potakne promjenu u drugoj molekuli.

Eksperimenti su vrlo osjetljivi i često nejednoznačni, tako da su ta i druga pitanja poprično otvorena za popravke i s teorijske i s eksperimentalne strane.

3.4 Makroskopska kvantna koherencija i drugo

Dok samo tuneliranje makroskopskog (ili barem mezoskopskog) sustava ne zvuči nemoguće, postojanje makroskopske kvantne koherencije u nanomagnetu je dvojbeno. Sumnja u makroskopsku kvantnu koherenciju dolazi otuda što svako međudjelovanje s okolinom dovodi do njenog raspada [Leggett 80], s tim da okolina ne mora biti nešto izvan, već to mogu biti primjerice i vlastiti elektroni i njihova pobuđenja.

Osnovno stanje sustava superpozicija je dva najniža degenerirana stanja s dviju strana bedema. Tuneliranje uklanja degeneraciju i nastaju dva stanja razmaknuta za procjep tuneliranja $\hbar\omega_T$. Vjerojatnost da je magnetski moment u stanju s jedne strane bedema tada oscilira s vremenom prema

$$\langle M(t)M(0) \rangle = M_0^2 \cos(\omega_T t). \quad (3.21)$$

To se u ovom slučaju naziva makroskopskom kvantnom koherencijom [Leggett 87]. Ona bi trebala biti primjetljiva kao rezonancija u izmjeničnom magnetskom polju frekvencije ω_T . Kod antiferomagnetskog ferihidrita primijećena je takva rezonancija pri 940kHz u susceptibilnosti i pripisana makroskopskoj kvantnoj koherenciji kao posljedici makroskopskog kvantnog tuneliranja [Awschalom 92b]. Međutim, koherencija je mnogo dramatičniji kvantnomehanički učinak nego tuneliranje, i kao sama pojava i glede mogućnosti uočavanja [Tejada 01b]. Maleno međudjelovanje s okolinom, maleno odstupanje od jednoličnosti čestica i odstupanje od jednoosne anizotropije onemogućava uočiti koherenciju. Te prigovore detaljno je proračunao Garg i između ostalog pokazao da se pri spomenutoj frekvenciji ne radi o makroskopskoj kvantnoj koherenciji te da bi i apsorbirana snaga u njenom slučaju morala biti mnogo manja [Garg 93]. To pitanje je i dalje kontroverzno.

U jednomolekulskom magnetu pri dovoljno jakom transverzalnom magnetskom polju uočena je makroskopska kvantna koherencija mjeranjem specifične topline [Luis 00]. To je predviđala i teorija [Chiolero 98], koja je uspješna jer su jednomolekulski magneti međusobno jednakci dobro definirani objekti.

Kad se govori o koherenciji, zgodno je pogledati utjecaj svjetlosti na spinske prijelaze. Kružno polarizirano elektromagnetsko zračenje frekvencije oko 100GHz izaziva prijelaz iz najnižeg stanja u pobuđeno stanje iz kojeg tuneliranje postaje uočljivo [Sorace 03], pa se postupak može zvati fotonski pobuđeno tuneliranje. Koherentna apsorpcija i emisija fotona vodi do nelinearnosti učinka. Promjenom frekvencije upadnog zračenja pomiče se polje pri

kojem je promjena magnetizacije najveća [Bal 04]. Predložena je i uporaba jednomolekulskog magneta za dobivanje koherentnog zračenja [Yukalov 05].

Jedna od primamljivih tema vezana uz jednomolekulske magnete jest i kvantno računalo. Budući da su mu stanja opisana superpozicijom dvaju stanja (ne samo 0 ili 1 kao kod "klasičnog" računala s bitovima) te da se stanjima može manipulirati određenim kvantomehaničkim operatorima, on može biti efikasan procesor za obavljanje paralelnih izračunavanja [Grover 97]. Predložena su dva načina korištenja stanja jednomolekulskih magneta za realizaciju kvantnih bitova: superpozicija dva susjedna stanja s iste strane bedema ili superpozicija dva degenerirana stanja sa suprotnih strana koja su onda rascijepljena tuneliranjem [Tejada 01a]. Posebno dizajniranim elektromagnetskim zračenjem koje sadrži frekvencije prijelaza koje želimo izazvati može se zadavati početna stanja spina molekula, koja se zatim procesiraju pod utjecajem spinskog međudjelovanja te se na kraju stanja očitaju pomoću drugog procesa elektronske spinske rezonancije, za što je urađen detaljan teorijski opis [Leuenberger 01]. Eksperimentalno ostvarenje nije načinjeno, a od velike važnosti će biti i spomenuto utjecanje na magnetske prijelaze pomoću fotona.

Osim svega spomenutog, Mn₁₂-acetat je pravi sustav za učenje kvantne mehanike po mnogim drugim pojavama, primjerima i metodama [Gatteschi 06].

Poglavlje 4

Uzorci

Detaljna magnetska mjerena obavljena su na uzorcima triju skupina nanomagneta: magnetskim nanočesticama, jednomolekulskim magnetima te nanometarskim magnetskim nakupinama u amorfnim slitinama. To su međusobno vrlo različiti sustavi, i po sastavu i po strukturi, te je potrebno barem malo upoznati se s njima.

4.1 Magnetske nanočestice

Među magnetskim nanočesticama najdetaljnije smo istraživali bakrov ferit $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ za $x = 0.5$ i $x = 1$ prosječne veličine 6.5nm te samo preliminarno niklov ferit dopiran aluminijem $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ za $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ i iste ferite gdje je umjesto nikla bakar odnosno kobalt. Sve su proizvedene u obliku praha.

4.1.1 Sinteza

Magnetske nanočestice mogu se proizvesti na razne načine. Mehanički način obuhvaća mljevenje pomoću vrlo brzih kugli. Od kemijskih načina najpoznatiji su sol-gel reakcija te sinteza u otopini.

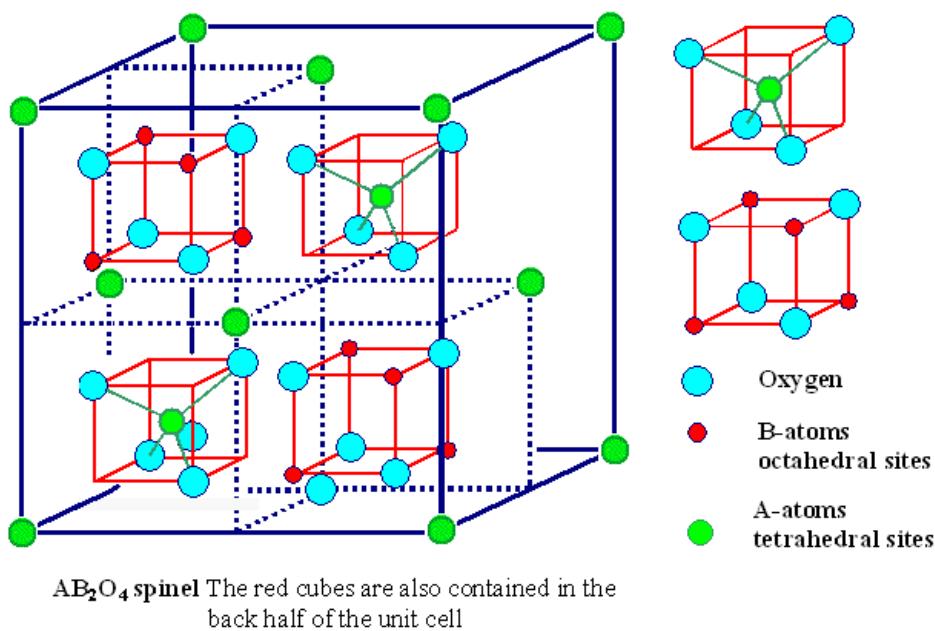
Naše $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestice¹ dobivene su iz vodene otopine $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i CuCl_2 pomiješanih u točnom omjeru da se ostvari željeni brojni odnos Cu i Fe nakon sinteze. Čestice nastaju nakon dodavanja NaOH i koprecipitacije u alkalnom mediju s $pH > 10$. Čestice su odvojene primjenom magnetskog polja nakon što se obavila prva precipitacija i dogodile

¹ Sintezu su uradili suradnici I. Nedkova s Instituta za elektroniku Bugarske akademije znanosti.

promjene pH .

Nanočestice $MFe_{2-x}Al_xO_4$ ($M = Co, Cu, Ni; x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) dobivene su sol-gel reakcijom.² Za nanočestice s niklom dodana je limunska kiselina $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ u otopinu nitrata nikla ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), željeza ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) i aluminija ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Potom je dodavana otopina amonijaka uz održavanje $pH = 7$. Otopina je zagrijavana na konstantnih $90^\circ C$ i isparavanjem je nastao vrlo viskozan smeđi gel. Dalnjim uklanjanjem vode ljepljiva masa se nakon nekoliko minuta spontano zapalila i vrlo burno izgorjela unutar minute vremena. Preostali smeđi pepeo je grijan na $500^\circ C$ tijekom 4 sata što je dalo konačan produkt.

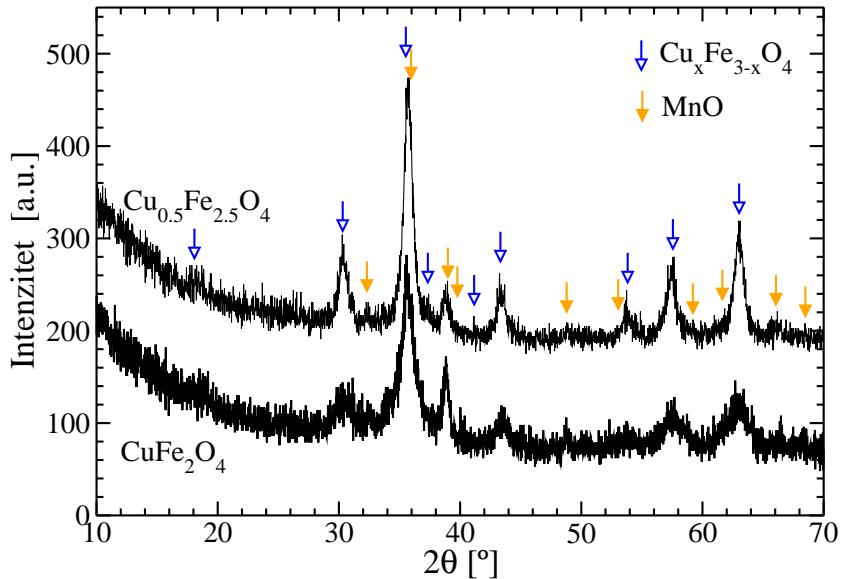
4.1.2 Struktura



Slika 4.1: Spinska struktura ferita [Föll].

Feriti kristaliziraju u takozvanoj spinelskoj kristalnoj rešetki prikazanoj na slici 4.1. U jediničnoj čeliji 32 iona O^{2-} čine plošno centriranu kubičnu rešetku (FCC). U 16 tetraedarskih A mjestu smješteni su dvovalentni kationi, a u 8 oktaedarskih B mjestu trovalentni. U inverznoj spinelskoj rešetki u A mjestima su trovalentni, dok su u B mjestima raspoređeni dvoi trovalentni kationi. Često je u kristalu ostvarena mješavina spinelske i inverzne spinelske

² Sintezu je uradio A. T. Raghavender na Odsjeku za fiziku Sveučilišta Swami Ramanand Teerth Marathwada, Nanded, Indija.



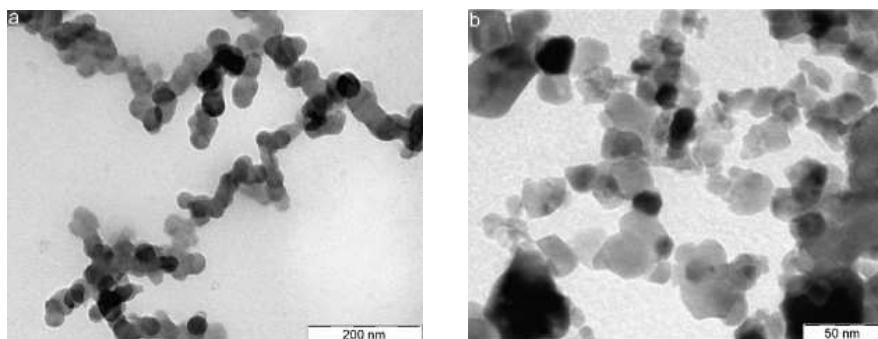
Slika 4.2: Rentgenska difrakcijska slika nanočestica bakrova ferita.

strukture. Dok su niklov i kobaltov ferit inverzne spinelske strukture, bakrov ferit malo odstupa od nje jer je narušava Cu^{2+} kation svojim Jahn-Teller izobličenjem [Nedkov 00]. Za $x = 0.5$ parametri rešetke $c/a = 1$ ne govore o izobličenju rešetke, dok za $x = 1$ ono se vidi i na rešetki kad postaje $c/a = 1.04$. U masivnom uzorku takvo izobličenje javlja se tek za $x > 1$.

Feritna spinelska struktura potvrđena je difrakcijskim rentgenskim slikama 4.2³ za oba $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ uzorka. Osim što se podudaraju međusobno, one se podudaraju i s difrakcijskim slikama niklova ferita dopiranog aluminijem u različitim udjelima [Raghavender 07]. Strukture su im svima slične budući da ih uglavnom određuju najveći ioni O^{2-} , a metalni kationi su međusobno približno istih polumjera i manji od O^{2-} pa se lako upgrade u istu strukturu. Zamjena aluminijem također ne narušava strukturu jer je Al^{3+} nešto manji od ostalih kationa, a uz to je trovalentan kao i željezo kojeg zamjenjuje. Primijećeno je jedino neznatno smanjenje veličine čelije s povećanjem udjela aluminija.

Osim potvrde feritne strukture na slici 4.2 primjećuje se i prisustvo oksida bakra. Struktura nanočestica $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ opisana je u sklopu šire studije [Nedkov 00], gdje prisustvu CuO nije poklanjana pažnja, ali kod nas u magnetskim svojstvima na nju moramo pripaziti, posebno u kontekstu poglavljia 7.3. Izmjerene su prosječne veličine čestica od $6.5 \pm 1.5 \text{ nm}$. To je bilo potvrđeno i visokorezolucijskom mikroskopijom. Statistička obrada slika i difraktograma

³ Snimio Ž. Skoko, Fizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

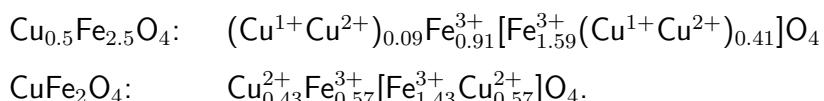


Slika 4.3: Nanočestice NiFe_2O_4 (a, lijevo) i NiFeAlO_4 (b, desno) snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom [Raghavender 07].

pokazuje da preko 90% čestica imaju sferičan ili blago izduljen sferoidan oblik.

Transmisijskim elektronskim mikroskopom snimljen je i $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, što je za primjer prikazano na slici 4.3. Ona nas upozorava da govoreći o sferičnim česticama budemo svjesni koliko one uglavnom nisu sferične. To s jedne strane onemogućava egzaktnu analizu, a s druge pokazuje da modeli razvijeni za opis nanomagneta prikladno opisuju i njihova svojstva ne oviseći bitno o neidealnostima objekata.

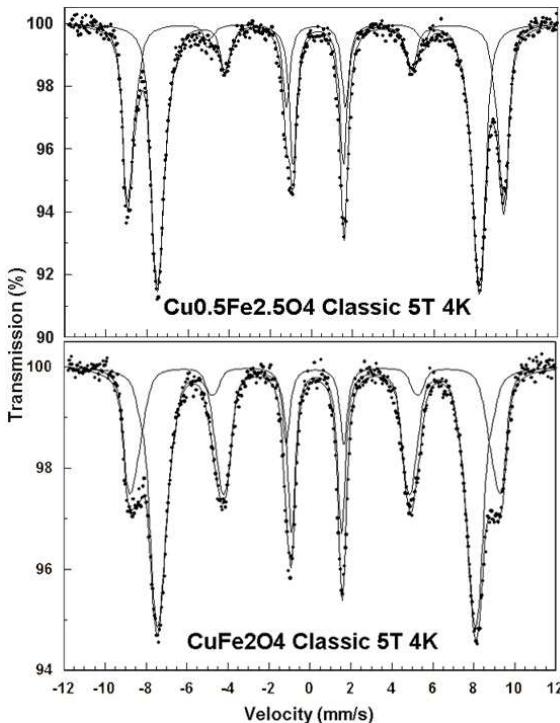
Raspodjela bakrenih i željeznih kationa u rešetki dobivena analizom Mössbauerovih spektara prikazanih na slici 4.4 može se zapisati [Pajić 04]:



Uglate zagrade označuju oktaedarska B okruženja, a ono ispred uglate zagrade smješteno je u tetraedarska A mjesta. Koliko god analiza bila neprecizna (za precizniju bi trebalo mjeriti spektre u jakom magnetskom polju), može se zaključiti da željezo preferira B mjesta.

4.1.3 Neka fizikalna svojstva

Najbliži susjadi u spinelskoj rešetki su uvijek kationi na A i B mjestima. Oni su povezani preko kisikovih mostova te međudjeluju antiferomagnetski. Stoga su sva A mjesta antiferomagnetski povezana s B mjestima. Budući da su spinovi dvovalentnih i trovalentnih kationa željeza različiti, magnetsko uređenje magnetita Fe_3O_4 je ferimagnetsko. Isti je slučaj i s bakrovim feritom, bilo spinelske strukture, bilo inverzne spinelske, bilo mješovite u većini omjera. Naš CuFe_2O_4 ima Néelovu ferimagnetsku strukturu [Hellwege 84], što je uočeno i u drugim eksperimentima [Šepelák 03]. Za CuFe_2O_4 kritična temperatura ferimagnetskog



Slika 4.4: Mössbauerovi spektri nanočestica bakrova ferita s linijama prilagodbe [Pajić 04].

prijelaza iznosi $T_c = 713\text{K}$ [Hellwege 84]. Budući da su sve temperature pri kojima smo istraživali pojave ukočivanja superparamagnetskih momenata daleko ispod te temperature razuređenja, možemo smatrati da je nanočestica magnetski uređena, to jest da joj toplinska energija ne razuređuje jednodomensku ferimagnetsku strukturu.

Masivni feriti u pravilu su kubične anizotropije, a za CuFe_2O_4 gustoća energije anizotropije iznosi $K = 2.1 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ (primjerice [Sousa 05]). Za nanometarske čestice može se očekivati drugačije efektivne vrijednosti, iako su čestice jednodomenske. Da smijemo očekivati jednodomenske čestice, govori nam Kittelov kriterij [Kittel 49] koji na temelju poznatih veličina za CuFe_2O_4 daje kritični promjer od oko 35nm. Osim što su naše čestice dosta ispod te granice, i uočena magnetska ponašanja govore da su one jednodomenske.

Feriti u kristalnom stanju relativno dobro vode električnu struju pri sobnoj temperaturi, a pokazuju i visok stupanj spin-polarizirane vodljivosti [Dedkov 02]. Ispod otprilike 100K otpor ferita se naglo poveća, što je pripisano metal-izolator prijelazu povezanom i s malim izobličenjem rešetke i s grupiranjem naboja. U nanočestičnom prahu makroskopska vodljivost se značajno smanjuje, a koercitivno polje povećava, što je povoljna kombinacija za nazvati ga naprednim materijalom za elektroničke primjene.

4.2 Jednomolekulske magneti

4.2.1 Sinteza

Sinteza uzorka Mn_{12} -acetata provedena je po često korištenom postupku [Lis 80]. Načelno reagira Mn^{2+} s MnO_4^- . U praksi se 4g $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ u prahu zagrijava do otapanja u 40mL 60%-tne CH_3COOH te u ohlađenu otopinu doda 1g $KMnO_4$ u prahu i polagano zagrijava do 60°C. Crveno-smeđa mješavina ostavi se na sobnoj temperaturi u dodiru sa zrakom i nakon dva dana odfiltriraju se tamno crveni kristalići te osuše strujanjem zraka.⁴

Unatoč jednostavnoj recepturi, sinteza nije laka. Ne dobiju se uvijek čisti produkti te je potrebno uvijek obaviti i analizu po elementima i rentgensku difraciju na prahu. Posebna je pažnja potrebna za proizvesti monokristale dovoljno velike za magnetska mjerena.⁵

Spoj nije izrazito toplinski stabilan, pa ga je poželjno čuvati u hladnjaku/zamrzivaču. Zagrijavanjem na 308K počinje dekompozicija spoja otpuštanjem vode i octene kiseline. Iznad 468K počinje raspadanje i cijelog kompleksa [Lis 80]. I samo otpuštanje kristalizacijskih komponenti već narušava stabilnost kristala. Hlađenjem na niske temperature tekućeg helija te grijanjem na sobnu temperaturu također se povećava krhkost monokristala. Stoga se ne mogu sva mjerena obaviti na istom monokristalu.

Mn_{12} -formijat dobiven je reakcijom formijatne otopine $MnCO_3$ s $KMnO_4$.⁶ IR spektar pokazao je prisustvo formijatnih skupina u kompleksu, a rentgenska difracija na prahu isključila je prisustvo MnO_2 koji bi mogao ometati proučavanje magnetskih svojstava.

4.2.2 Struktura

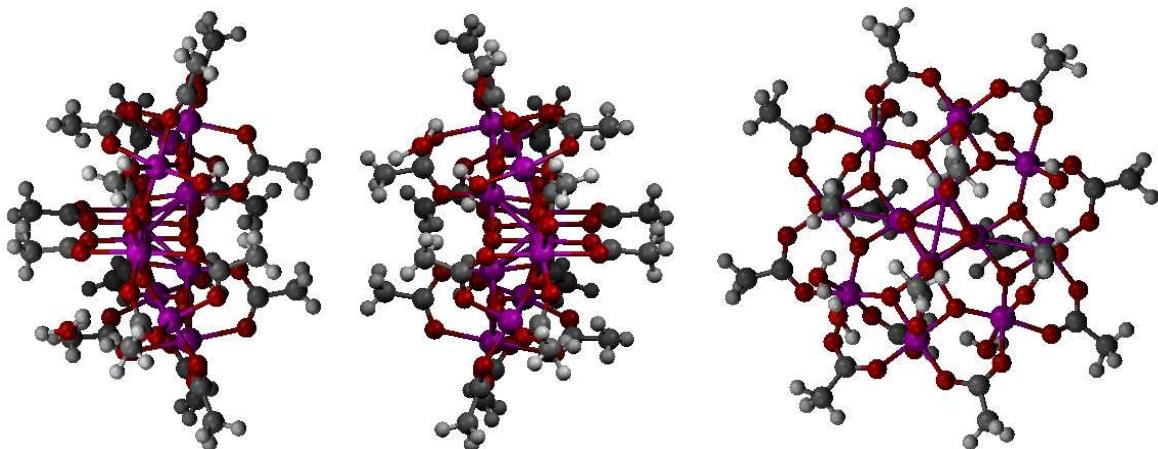
Kemijska formula spoja Mn_{12} -acetata jest $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$. Struktura kompleksne molekule prikazana je na slici 4.5. U sastavu se nalaze još i kristalizacijska voda te neuređena octena kiselina.

U pahuljastoj dodekanuklearnoj molekuli 12 manganovih iona smješteni su u točkama S_4

⁴ Uzorak u obliku praha sintetizirali su T. Friščić, N. Judaš i E. Meštrović na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

⁵ Monokristale koje je sintetizirao N. S. Dalal s Florida State University (USA) sa suradnicima ustupio nam je B. Rakvin sa Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković.

⁶ Sintezu su obavili T. Friščić, N. Judaš i E. Meštrović na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



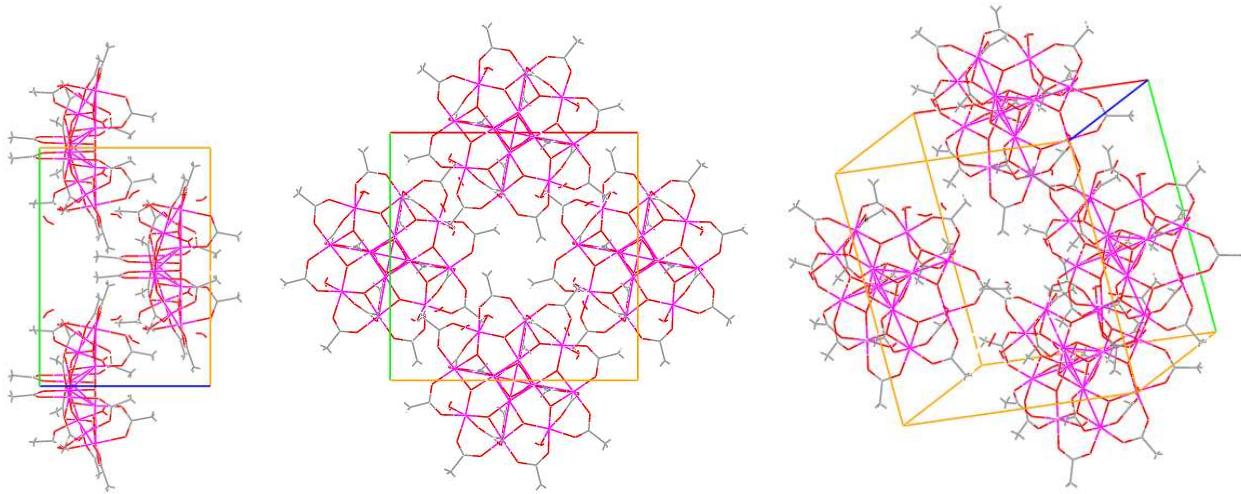
Slika 4.5: Molekula Mn_{12} -acetata. Lijevo je pogled duž kristalografske osi a , u sredini duž b , a desno duž osi c . Ljubičasto su atomi mangana, crveno kisika, sivo ugljika i bijelo vodika.

simetrije te cijela molekula ima točkastu S_4 simetriju. Stoga su u svakoj molekuli svega tri simetrijski nezavisna mjesta manganovih atoma. Manganovi atomi međusobno su povezani preko kisikovih mostova i preko karboksilnih skupina iz acetatnih aniona. Svaki manganov ion nalazi se u izobličenoj oktaedarskoj koordinaciji. Budući da je srednje oksidacijsko stanje po ionu u molekuli 3.34, to mora biti osam iona Mn^{3+} i četiri iona Mn^{4+} . Četiri manganova iona u sredini molekule smješteni su u vrhove tetraedra, a ostalih 8 posloženi su oko njega u obliku svojevrsne krune. Drugi strukturni detalji (o duljinama veza, izobličenju okruženja, vodikovim vezama, itd.) mogu se naći u [Lis 80].

Molekule Mn_{12} -acetata slažu se u tetragonsku rešetku kako je prikazano na slici 4.6. Parametri rešetke su $a = 1.7319\text{nm}$ i $c = 1.2388\text{nm}$. Dvije su molekule unutar jedinične ćelije volumena 3.716nm^3 . Relativna molekulska masa formulske jedinice je 2060.3.

Struktura Mn_{12} -formijata nije rekonstruirana. Pokušaji dobivanja monokristala bili su bezuspješni. Mjerenja rentgenske difrakcije na praškastom uzorku pokazuju da Mn_{12} -formijat nije izostrukturran s Mn_{12} -acetatom [Pajić 02b]⁷, to jest ne sliči mu. Njegova sinteza još uvijek je izazov.

⁷ Snimio S. Popović, Fizički odsjek Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 4.6: Slaganje molekula u kristalu Mn_{12} -acetata. Lijevo je pogled duž kristalografske osi a , u sredini duž c , a desno iz općenitijeg smjera. Crvena linija je kristalna os a , zelena os b i plava os c .

4.2.3 Neka svojstva Mn_{12} -acetata

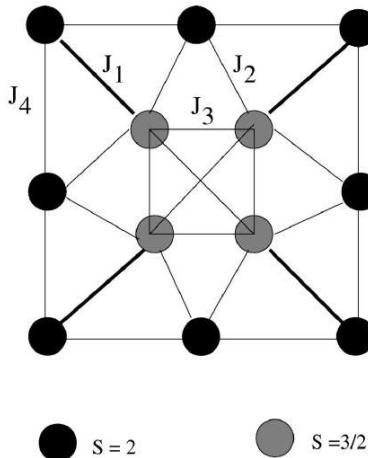
Elektronska konfiguracija slobodnih manganovih atoma je $4s^23d^5$. Ion Mn^{3+} ima 4 elektrona u vanjskoj ljudsci pa mu je prema Hundovim pravilima⁸ spin 2, a ion Mn^{4+} s 3 elektrona ima spin $3/2$. Kisikovi mostovi prenose antiferomagnetsku izmjenu. No, spinovi manganovih iona na tetraedru ne mogu svi biti antiferomagnetski vezani, a to ne bi moglo zadovoljiti ni uvjete vezanja s ostalim magnetskim ionima iz krune. Frustracija tetraedra stoga je riješena tako da su svi njegovi spinovi usmjereni na jednu stranu. Antiferomagnetska superizmjena među magnetskim ionima tetraedra i ionima krune uzrokuje da su spinovi svih iona krune usmjereni suprotno od onih s tetraedra. Ako su na tetraedru svi trovalentni ioni spina $3/2$ i u kruni svi četverovalentni ioni spina 2, ukupni spin molekule je $S = 8 \cdot 2 - 4 \cdot 3/2 = 10$. To je pravo rješenje osnovnog stanja ako želimo zadovoljiti simetriju molekule i izmjerenu relativno visoku vrijednost magnetizacije. Drugi strukturno-kemijski argumenti za takvo magnetsko uređenje mogu se naći u [Gatteschi 06].

Osim potvrđivanja takve magnetske strukture, nakon desetak i više godina od sinteze i opisa strukture [Lis 80], ustanovljena je i visoka anizotropija takva da je os lakog magnetiziranja u smjeru kristalne c osi [Sessoli 93]. O podrijetlu anizotropije bilo je govora u poglavlju 2.6.2. Magnetskoj strukturi u prilog idu mjerena neutronске difrakcije [Hennion 97], no

⁸ Ostvaruje se najveći mogući spin dopušten Paulijevim načelom isključenja. [Kittel 96]

pravu potvrdu već poznatog daju polarizirani neutroni [Robinson 00].

Shema međudjelovanja izmjene prikazana na slici 4.7 omogućuje izračunavanje magnetizacije u ovisnosti o polju i temperaturi [Regnault 02]. Prilagodba tog modela na mjerena dala je granice u kojima se nalaze vrijednosti konstanti vezanja J_1, J_2, J_3, J_4 s kojima su članovi Heisenbergovog spinskog hamiltonijana definirani kao $+J_i S_m S_n$. Između nekoliko skupova parametara koji dobro opisuju ponašanje odabrani su uz mnoge razloge kao najpo-uzdaniji $J_1 = 119\text{K}$, $J_2 = 118\text{K}$, $J_3 = -8\text{K}$, $J_4 = 23\text{K}$ [Regnault 02]. S tim vrijednostima slaže se i egzaktna dijagonalizacija koja uključuje 10^8 stanja [Raghuram 01].



Slika 4.7: Shema vezanja izmjene među magnetskim ionima [Raghuram 01].

Iznad osnovnog stanja spina $S = 10$ nalazi se 35K više stanje $S = 9$, a na 37K stanje $S = 8$. To dijelom objašnjava neutronska raspršenja. Situacija je vrlo složena i za račun i za tumačenje mjerena jer je mnogo parametara. I elektronska spinska rezonancija koliko je zanimljiva bogatstvom rezultata, koliko je puna nejasnoća i komplikacija. Ona ima veliko značenje u određivanju parametara spinskog hamiltonijana te je odigrala važnu ulogu u traženju članova koji izazivaju tuneliranje spina [Barra 97]. U visokom polju mogu se precizno određivati parametri i neposrednim prijelazima [Hill 98] te promatrati i utjecaj transverzalnog polja. Iz oblika EPR linija dobivena su dipolna polja te raspodjela parametara kristalnog polja i međudjelovanja spina s rešetkom [Hill 02]. Sva ukazuju na hamiltonijan oblika

$$H = DS_z^2 + BS_z^4 + C(S_+^4 + S_-^4). \quad (4.1)$$

Vrijednosti parametara su $D \approx -0.65\text{K}$, $B \approx 10^{-6}\text{K}$ i $C \approx 2 \cdot 10^{-5}\text{K}$. Posebno je zanimljiva i dinamika među višim stanjima koja pokazuju vremenski razvoj povezan sa spinskom difuzijom u kristalu [Rakvin 06]. Ispitivanje dinamike viših stanja kao eksperimentalna tehnika,

omogućuje mjerjenje transverzalnih polja i drugih parametara bez primjene jakog polja od 10-20T.

Problematika Mn₁₂-acetata također je zahvaćena teorijom funkcionala gustoće, ali ne preopsežno. Računom je pokazana uloga karboksilnih skupina u stabilizaciji ferimagnetske molekule te je dobivena anizotropija u skladu s izmjerenim vrijednostima [Pederson 99].

Toplinski kapacitet također pokazuje neuobičajeno ponašanje u ovisnosti o magnet-skom polju. Anomalije pri određenim poljima uzrokovane su kvantnim tuneliranjem spina [Fominaya 97]. Mjerjenje je pokazalo utjecaje ukočivanja spina na specifičnu toplinu, no uzmimanje u obzir same anizotropije ne daje dovoljan doprinos, već je potrebno dodati i prijelaze među stanjima sa suprotnih strana bedema [Gomes 98]. Tuneliranje predstavlja novi put kojim spin dobiva veći broj dostupnih stanja (s obiju strana bedema, a ne samo s jedne) pa se pri rezonanciji toplinski kapacitet povećava.

Što se tiče vodljivosti električne struje, Mn₁₂-acetat ima poluvodička svojstva s energijom aktivacije od 0.37eV [North 03]. Putanja vodljivosti među molekulama nije jednoznačno određena, a na vodljivost utječe i osvjetljavanje vidljivim i rentgenskim zračenjem. Radi ustanovljavanja utjecaja zračenja na Mn₁₂-acetat obavljena je i magnetska analiza uzoraka zračenih različitim dozama γ -zraka te je ustanovljeno da se ne mijenjaju makroskopska magnetska svojstva (anizotropija, magnetizacija) [Žilić 02].

4.3 Slitina Hf₅₇Fe₄₃

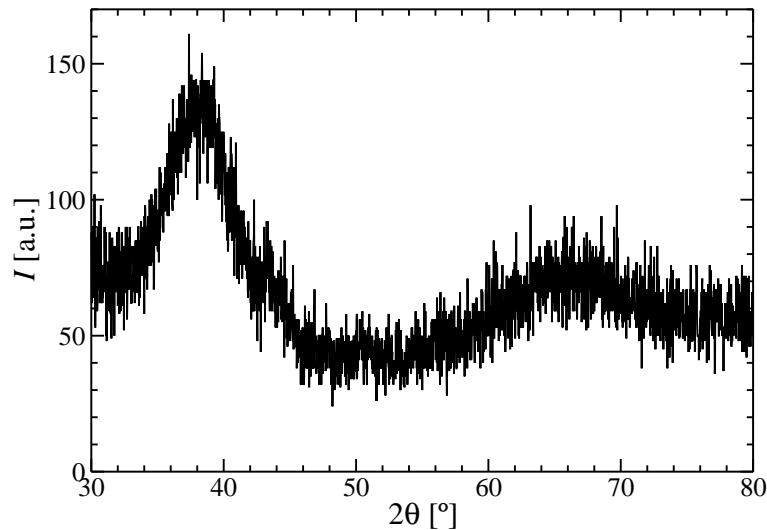
4.3.1 Proizvodnja

Binarne magnetsko-nemagnetske slitine Hf_{100-x}Fe_x proizvedene su kaljenjem taline izljevanjem tankog mlaza na brzo okrećući valjak.⁹ Taljenje smjese obavlja se mikrovalnim putem i to više puta da bi se što više izmiješala. Hlađenje u doticaju s valjkom je ekstremno brzo te omogućava dobivanje amorfne strukture. Cijeli postupak proveden je u inertnoj atmosferi da bi se izbjegle reakcije s kisikom ili dušikom. Provjerene su mase prije postupka i poslije postupka, a njihova jednakost osigurava da se usput nisu dogodile nepoželjne reakcije. Za dobivanje amorfne slitine Hf₅₇Fe₄₃ i okolnih koncentracija željeza potrebno je jako brzo okre-

⁹ Amorfne vrpce Hf-Fe proizveo je sa suradnicima K. H. J. Buschow iz Van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, Nizozemska.

tanje valjka, jer malo sporiji postupak nije dao amorfnu strukturu, već nanokristalnu u kojoj se pojavljuje faza Hf_2Fe .

4.3.2 Struktura



Slika 4.8: Rentgenska difrakcijska slika uzorka $Hf_{57}Fe_{43}$ pri sobnoj temperaturi [Pajić 07].

Rentgenskom difrakcijom na sobnoj temperaturi ustanovljena je amorfna struktura $Hf_{57}Fe_{43}$ uzorka, kako se vidi na slici 4.8. Snimanje je obavljeno s obje strane uzorka radi potvrde da je i na strani koja nije bila u dodiru s valjkom hlađenje bilo dovoljno brzo da se nije dogodila kristalizacija.

Maksimumi koji bi odgovarali kristalitima nisu uočljivi na slici. Javljuju se samo dva izrazito široka, razvučena i niska maksimuma pri kutu 2θ od 39° i 66° . Položaji tih maksimuma odgovaraju rezultatima sličnog Hf-Fe sustava [Révész 05]. Ondje je osim amorfne faze ustanovljeno i postojanje nanokristalnog Hf_2Fe . U našem uzorku nije identificirana niti ta, niti neka druga nanokristalna faza.

Za gustoću slitine koristimo $\rho = 1.2 \cdot 10^4 \text{kgm}^{-3}$. To je rezultat interpolacije i usporedbe s Hf_2Fe na temelju ovisnosti atomnih polumjera o strukturi slitine [Bakonyi 05].

4.3.3 Neka svojstva $Hf_{100-x}Fe_x$

Magnetska svojstva i magnetsko uređenje u binarnom sustavu $Hf_{100-x}Fe_x$ već je proučavano za različite koncentracije željeza. Za $x \geq 50$ dolazi do uspostavljanja dugodosežnog uređenja

[Liou 85]. Povećanjem koncentracije željeza kritične temperature penju se i do 300K, a maksimum je postignut na $x = 81$. Za $x < 40$ sustav je paramagnetski, a Curieva paramagnetska konstanta raste kako se povećava x [Ristić 06].

Stoga je izrazito zanimljivo pitanje kako će se ponašati sustav s koncentracijom na prijelazu između ta dva područja pa smo istraživali uzorak $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$. Nakon uočavanja razdvajanja između temperaturnih ovisnosti magnetizacije uzorka hlađenog bez polja i hlađenog u polju ispod određene temperature, zatim postojanja magnetske histereze i spore relaksacije magnetizacije ispod iste temperature [Pajić 06], obavili smo vrlo detaljna mjerena predstavljena u poglavlju 6.3.

Hf-Fe slitine su vodljive. Usput budi rečeno, boja Hf-Fe slitina je sjajno siva, to jest metalna. Za niske koncentracije željeza ($x \leq 25$) uočen je supravodljivi prijelaz na temperaturi oko 1-2K [Babić 08]. Temperatura prijelaza snižava se povećanjem udjela željeza. Budući da u amorfnim slitinama ranih prijelaznih metala (primjerice Zr, Hf) s kasnim (Co, Ni, Cu) na Fermijevoj razini E_F dominiraju d -elektroni ranih prijelaznih metala, to njihova zamjena s kasnijim snižava gustoću elektronskih stanja na E_F , a time i temperatuру supravodljivog prijelaza. Međutim, njen vrlo brzo sniženje s x u Hf-Fe slitinama (puno brže nego u Hf-Cu slitinama) ukazuje na magnetske učinke, primjerice raspršenje parova na lokaliziranim magnetskim momentima i/ili spinskim fluktuacijama. Takav opis u skladu je s pojavom Curie-Weiss ovisnosti magnetske susceptibilnosti i njenim brzim porastom s x u tom sustavu [Ristić 08].

Poglavlje 5

Mjerni uređaj i postupak

5.1 Mjerni uređaji

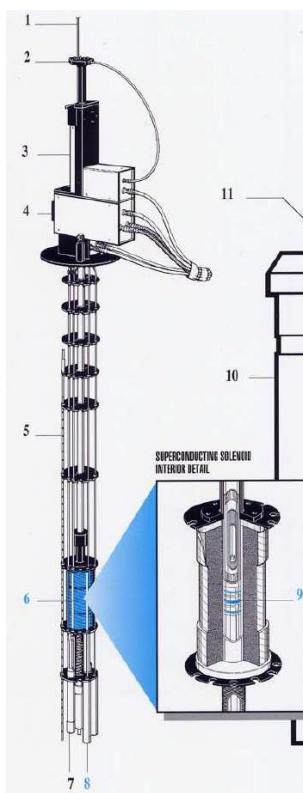
5.1.1 SQUID magnetometar

Magnetometar na kojem je obavljena većina magnetskih mjerena jest MPMS-5 visokointenzirani komercijalni sustav tvrtke Quantum Design. Pomoću njega mjeri se dipolni magnetski moment uzorka u ovisnosti o temperaturi i primijenjenom magnetskom polju. Vanjski izgled uređaja prikazan je na slici 5.1

Zahvaljujući supravodljivom kvantnom interferometru (SQUID, Superconducting Quantum Interferometer Device) moguće je vrlo precizno mjerene magnetskog momenta s osjetljivošću $10^{-7}\text{emu} = 10^{-10}\text{Am}^2$. Područje mjerena je 2emu, a s izvedenim proširenjem i 200emu.

Magnetsko polje proizvodi se supravodljivim magnetom. Polje je u vertikalnom smjeru i može imati vrijednost do $\pm 5.5\text{T}$. Zavojnica magneta motana je tako da proizvede što je moguće homogenije polje u prostoru gibanja uzorka. Nakon kratkotrajne relaksacije magneta poslije nabijanja željenom strujom polje je konstantno u vremenu. Mjerena se mogu obavljati nakon stabiliziranja polja i prebacivanja magneta u perzistentan način, ili s uključenim izvorom napajanja. U prvom slučaju treba prije mjerena čekati da se izvor isključi, što je postupak koji traje izvjesno vrijeme, a u drugom pak izvor utječe na mjerena. Osim toga, kao i kod svih supravodljivih magneta polje nije moguće vratiti točno na nulu bez njegova zagrijavanja.

Temperatura se kontrolira u području od 1.8K do 400K, a uz umetanje dodatnog grijaca i



Slika 5.1: Lijevo: vanjski izgled MPMS-5 SQUID magnetometra. Desno: prikaz unutrašnjosti s dijelovima: 1-šipka nosača uzorka, 2-mehanizam za okretanje uzorka, 3-mehanizam za pomicanje uzorka, 4-sklop za spajanje, 5-senzor razine helija, 6-supravodljivi magnet, 7-kapilara za ulaz helija u prostor za hlađenje, 8-SQUID u magnetskom oklopu, 9-supravodljiva detektionska zavojnica. Dodatni detalji dostupni na <http://www.qdusa.com/products/mpms.html>

do 800K. Uređaj se odlikuje velikom stabilnošću temperature: ona u praksi ostaje na zadanoj vrijednosti unutar milikelvina pri najnižim temperaturama ili unutar 0.1K pri najvišim temperaturama. Uzorku se temperatura kontrolira strujanjem pare helija određene temperature i određenog protoka. Helij ulazi kroz kapilaru na dnu u prostor za hlađenje i isparava te se grijе grijačima koji mu zadaju temperaturu i takav struji prema gore. Unutar prostora za hlađenje nalazi se prostor uzorka u kojem je helij pod tlakom od nekoliko mbar koji osigurava dobar prijenos topline do/od uzorka. Veliku stabilnost i preciznost određuje samostalna upravljačka jedinica.

Temperature ispod 4.2K postižu se otpumpavanjem prostora za hlađenje. Velika većina mjerena obavljena je tako da se malena posudica na dnu prostora napuni helijem kroz kapilaru, zatim se zatvori dotok tekućeg helija te ona odpumpava i postiže plinoviti helij željene

temperature od 1.8K do 4.2K. Kad se posudica isprazni, mora se ponovno napuniti, a dotle se uzorak zagrije i do 10K. Takav postupak vremenski je ograničavao mjerjenje pri temperaturi ispod 4.2K na svega sat do dva. Nedavno je obavljena nadogradnja uređaja koja omogućava kontinuirano puštanje helija kroz kapilaru u prostor za hlađenje pod podtlakom, što znači održavanje stalne temperature proizvoljno dugo. Još je važnije da se nakon nadogradnje temperatura može mijenjati kontinuirano točno zadanim brzinom, čak i preko temperature prijelaza tekućeg helija. To otvara veće mogućnosti za neke od eksperimenata.

Osim velike stabilnosti vanjskih uvjeta (polja i temperature) uređaj se odlikuje i velikom preciznošću mjerjenja koje se odvija na sljedeći način. Magnetizirani uzorak giba se kroz detekcijsku zavojnicu i pomakne u željenom broju koraka (32) za ukupni put (4cm). Zbog promjene magnetskog toka inducira se u zavojnici električna struja. Zavojnica se sastoji od 4 namotaja, dva bliska u sredini, i dva udaljena i od njih motana u suprotnom smjeru. Promjer im je 2.02cm, a duljina zavojnice 3.04cm. Takva konfiguracija umanjuje utjecaj šuma. Detekcijska zavojnica je supravodljiva kao i cijeli krug na koji je spojena, tako da nema gubitka signala. Napon se preko transformatora prenosi u drugi krug, također supravodljiv. U drugom transformatoru nalazi se SQUID petlja koja je važna za visoku osjetljivost magnetometra.

SQUID petlja je zapravo Josephsonov spoj koji se sastoji od dva supravodiča i tankog sloja izolatora između njih. Kod korištenog uređaja sloj izolatora je ubačen u supravodljivi prsten i on se koristi kao DC SQUID.¹ Zbog prisustva izolatora stvara se fazna razlika između valnih funkcija Cooperovih parova u supravodičima s dviju strana izolatora pa nastaje struja naboja $I_s = -I_{Jc} \sin(2\pi\Phi/\Phi_0)$, gdje je $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$ elementarni tok (kvant toka) magnetskog polja, a Φ tok kroz prsten [Furić 92, Kittel 96], dok kritična struja I_{Jc} ovisi o izolatoru i geometriji. U uređaju se SQUID petlja ne koristi neposredno za detekciju magnetskog momenta, već u sklopu SQUID-pojačala. U njemu se iskorištava nelinearan odnos struje i napona SQUID-a zahvaljujući kojem je moguće mjeriti promjene toka u spomenutom drugom transformatoru čak i 10^{-2} do 10^{-4} od kvanta toka.

Pri svakom pomaku uzorka na izlazu iz SQUID pojačala dobije se napon. Iz ovisnosti napona o pomaku te prilagodbom funkcije na tu ovisnost dobije se izlazni podatak - magnetski moment pri zadanoj temperaturi i primijenjenom magnetskom polju.

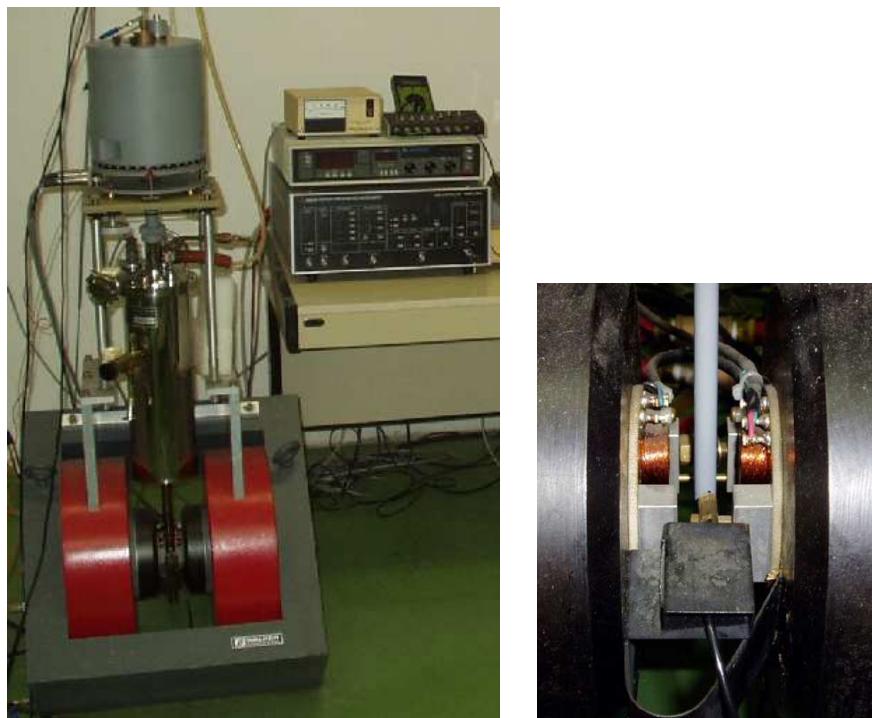
Magnetsko polje u uređaju je vertikalno, a opisana zavojnica detektira vertikalnu komponentu magnetskog momenta uzorka. Osim nje postoji i druga detekcijska zavojnica koja je

¹ Slika dc SQUID-a može se vidjeti na <http://en.wikipedia.org/wiki/SQUID>.

motana tako da joj horizontalna komponenta momenta inducira signal. Prvi se naziva longitudinalnim, a drugi transverzalnim momentom. Nedostatak je što se uzorak ne može okretati oko horizontalne osi, čime bi se postiglo okretanje uzorka s obzirom na polje i mjerjenje dviju komponenata momenta, što je važno u anizotropnim sustavima.

Svaki od uređaja (strujni izvor, upravljanje temperaturom koje se sastoji od termometara, grijajuća, ventila, zatim detekcijski uređaj, pomicanje uzorka) ima svoju upravljačku jedinicu koja izvršava nezavisne efikasne algoritme, a sve su jedinice povezane i spojene na računalo koje upravlja cjelinom.

5.1.2 Magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM)



Slika 5.2: Magnetometar s vibrirajućim uzorkom. Desno je povećan dio oko sredine elektromagneta gdje se nalaze detekcijske zavojnice.

Manji dio magnetskih mjerena obavljen je magnetometrom s vibrirajućim uzorkom (VSM, Vibrating sample magnetometer) VSM 4500 tvrtke EG&G PARC (prikazan na slici 5.2). Uzorak je smješten na nosaču u prostoru između polova magneta. Budući da je u polju magnetiziran i titra poznatom frekvencijom, u detekcijskim zavojnicama se zbog promjene magnetskog toka inducira električna struja te se analizira komponenta iste frekvencije. Ta

struja proporcionalna je magnetskom momentu uzorka u smjeru polja, pa se kalibriranim uređajem dobiva kao izlazni rezultat magnetski moment.

Temperatura se može mijenjati od 1.5K do 4.2K od pumpavanjem helija, zatim do sobne temperature grijanjem plinovitog helija unutar kriostata, te i do 800°C korištenjem grijaće cijevi. Helij struji neposredno oko uzorka pa je temperatura malo manje stabilna nego kod MPMS-5 magnetometra.

Magnetsko polje je horizontalno s maksimalnom vrijednošću do 1T u oba smjera. Proizvodi se klasičnom elektromagnetskom zavojnicom hlađenom vodom, a struju do 50A osigurava poseban izvor. Polje se mijenja kontinuirano željenom brzinom pa je uređaj pogodniji za mjerjenje magnetske histereze od MPMS-5 magnetometra. Polje je u horizontalnom smjeru i mjeri se komponenta magnetskog momenta u smjeru polja. Zgodno je što se uzorak može precizno okretati oko vertikalne osi bez vađenja nosača.

Osjetljivost uređaja je $10^{-9} \text{ Am}^2 = 10^{-6} \text{ emu}$.

Kontrolni uređaj upravlja svim postupcima, a isto tako sve se nadzire računalom.

5.1.3 Ostali uređaji

Mjerjenje magnetske AC susceptibilnosti vršeno je pomoću komercijalnog sustava CryoBIND. Pomoću dva paralelno spojena lock-in pojačala istovremeno je mјeren prvi i treći harmonik, što odgovara linearnej i najnižoj nelinearnej komponenti magnetske susceptibilnosti. Amplituda pobudnog polja iznosi 1mT, a frekvencija 990Hz.

Linearna i nelinearna susceptibilnost Hf-Fe slitine izmјerena je u ovisnosti o temperaturi od tekućeg helija do sobne.

Mössbauerovi spektri $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica mјereni su elektromehaničkim spektrometrom pri konstantnom ubrzanju. Korišteni izvor je $^{57}\text{Cr}(\text{Co})$ od 70mC sa α -Fe standardom.

Mjerjenje spektara obavljeno je na raznim temperaturama od 4.5K do sobne. Spektri su analizirani pomoću niza Lorentzovih krivulja.

Rentgenski difraktogrami Hf-Fe slitine snimljeni su pomoću automatiziranog difraktometra Philips, model PW1820. Korišteno je Cu $\text{K}\alpha$ zračenje, grafitni monokromator i proporcionalni brojač, u Bragg-Brentano geometriji.

Difrakcijski intenziteti izmјereni su u intervalu kuteva $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Mjerjenje je izvršeno na sobnoj temperaturi.

Istim difraktometrom snimljene su $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestice radi obavljanja fazne identifikacije. Osim toga, na tim uzorcima mjerjenje je obavljeno i pomoću TUR-M62 difraktometra koristeći $\text{Co K}\alpha$ zračenje čiji su podaci korišteni za analizu profila linija dekonvolucijom.

5.2 Postupci mjerjenja magnetizacije

Često se za početak izmjeri ovisnost magnetizacije o temperaturi, pa se podijeli s poljem i dobije susceptibilnost. Pritom treba imati na umu da magnetizacija nije uvijek proporcionalna polju, kao što je i kod nas slučaj za sve uzorke, pa je upitno značenje susceptibilnosti u uobičajenom smislu. Ovisnost $M(T)$ upućuje na planiranje detalja mjerena.

$M(T)$ pri konstantnom polju može se mjeriti na dva načina koja su nama od značaja. Najprije se uzorak ohladi bez polja, te primijeni magnetsko polje i obavlja mjerjenje magnetskog momenta uzorka s povećanjem temperature. Tako se dobije ZFC krivulja (engl. zero-field-cooled). Kad se uzorak ohladi u polju u kojem se nakon toga i mjeri njegov moment s povećanjem temperature, dobije se FC krivulja (engl. field-cooled). Njihovo razdvajanje govori o izvjesnom zamrzavanju ili ukočivanju u sustavu.

Ovisnost magnetizacije o polju mjeri se pri konstantnoj temperaturi. Magnetske histereze mjere se u polju koje opada od maksimalnog do nule te potom raste do maksimalnog u suprotnom smjeru, pa se vraća nazad do nule i raste do maksimalnog u prvotnom smjeru. Široka petlja posljedica je ireverzibilnosti, a ako je ponašanje reverzibilno, obje grane će se poklapati. $M(H)$ ovisnost može se mjeriti i bez želje za istraživanjem histeretičnih svojstava i u tom slučaju polje se mijenja od najmanjeg do najvišeg ili obrnuto. Kod VSM magnetometra polje se mijenja kontinuirano pa je on pogodniji za takva mjerena, dok kod SQUID magnetometra sa supravodljivim magnetom polje se mijenja jednu po jednu vrijednost i čeka se s mjeranjem dok se polje ne uspostavi. To određuje trajanje mjerena histereze s velikim poljima s MPMS-5 uređajem u prosjeku i na 5 sati, dok je kod VSM-a moguće petlju izmjeriti i za primjerice 10 minuta. Osim toga, polje kod SQUID magnetometra mijenja se različitom brzinom pri različitim poljima da se izbjegne dugotrajni postupak mjerena tamo gdje guste točke nisu potrebne. Tako da osim planiranja mjerena treba biti oprezan i pri njihovoj interpretaciji.

Magnetski moment se nakon promjene vanjskih uvjeta mijenja s vremenom. Ta relaksacija magnetizacije mjeri se kao ovisnost $M(t)$ pri stalnoj temperaturi i stalnom polju.

Relaksacije smo mjerili vrlo detaljno u svim uzorcima na stabilnim temperaturama od 1.8K pa do temperature ukočivanja. Postupak je uvijek bio ovakav: uzorak se najprije ohladi u željenom polju (primjerice 0.01T) s teperature iznad temperature ukočivanja na temperatu-ru na kojoj želimo mjeriti relaksaciju, zatim se smjer polja okreće (to jest polje promijeni iz 0.01T u -0.01T) i nakon toga mjeri $M(t)$ tijekom nekoliko sati s konstantnim razmakom među točkama. MPMS-5 magnetometar je za to posebno pogodan jer temperatura i polje ostaju vrlo stabilni proizvoljno dugo vremena.

Uređaj dopušta i drugačija mjerena od ovih rutinskih, no tada je pitanje kako uskladiti mjerena s teorijskim modelima i iskoristiti modele za izvlačenje određenih parametara, to jest preostaje izrada vlastitih modela.

5.3 Priprema uzorka

Sintetizirane uzorce treba na odgovarajući način pričvrstiti na nosač na kojem se obavlja mjerena njihova magnetskog momenta SQUID magnetometrom, a slično i za VSM. Pritom se pazi da korišteni materijal ne narušava signal koji želimo mjeriti, niti da mijenja primjerice temperaturu ili polje kod uzorka. Nosač koji se koristi je plastična cjevčica - slamka (kakvom se primjerice piće sok) pričvršćena gornjim krajem na metalnu šipku koja visi s mehanizma za pomicanje uzorka/šipke. Unutar slamke se stavi ampula od želatine u koju ide praškasti ili grumenasti, a i tekući uzorak. Ako se može, zgodno je uzorak pričvrstiti neposredno na slamku. Iako je ampula dijamagnetska pa ne doprinosi mnogo mjerenu magnetskom momentu, ona može smetati pri mjerenu slabo magnetičnih materijala. Ili se njen doprinos mora održunati.

Slamka je inače dugačka i uzorak se stavlja dalje od njenog ruba tako da rubovi slamke ne ulaze u područje detekcijske zavojnice. Gibanje homogene slamke tada ne inducira nikakav signal u zavojnicama. Na isti se način kao podloga za mjereni uzorak može koristiti i bilo kakva homogena duga šipka.

Monokristal jednomolekulskog magneta Mn_{12} acetata je u obliku štapića i treba paziti kako ga se usmjeri s obzirom na magnetsko polje. Veličine mjerene monokristala su oko $3\text{mm} \times 0.4\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ ili manje. Budući da je anizotropan i želimo ga mjeriti u različitim smjerovima, prilijepili smo ga točkicom vakuumskе masti na silicijevu pločicu, kako se vidi na slici 5.3 lijevo. Pločicu je onda moguće okretati na nosaču. Sam monokristal bi se zbog



Slika 5.3: Uzorci pripremljeni za magnetsko mjerjenje. Lijevo je monokristal Mn₁₂-acetata na silicijevoj pločici, u sredini magnetske nanočestice s parafinom u ampuli, a desno Hf-Fe slitina na slamci. U pozadini je kvadratna mreža od 5mm.

svoje krhkosti (posebno nakon uzastopnih hlađenja i grijanja) slomio ako bismo neposredno njega pokušali okretati. Ako se pločicu s monokristalom ne može staviti na slamku, onda se stavlja na istokareni valjkasti nosač koji stane u slamku i na kojem je izglođan ravni dio na koji se prilijepi pločica.

Monokristal je malene mase, prosječno oko 200-400 μg . No, silicijeva pločica je dijamagnetska, kao i vakuumска mast, pa ta pozadina ne daje značajan doprinos koji bi bio usporediv s magnetskim momentom Mn₁₂-acetata vrlo visokog spina po molekuli. U slučaju valjkastog nosača od teflona koji je također dijamagnetski, masa postaje značajno velika te on doprinosi mjerenoj magnetskom momentu, pa ga treba odračunati. Kako bilo da bilo, zgodno je što magnetski moment svih tih pozadina nema sporu vremensku dinamiku, a ni magnetsku histerezu.

Dobar dio mjerjenja obavljen je na praškastom uzorku Mn₁₂-acetata, dok još nismo imali monokristale. Prah se sastoji od vrlo sitnih kristalića oblika iglica. Budući da svojstva i procesi ovise o smjeru kristala s obzirom na polje, bilo je potrebno sve kristaliće usmjeriti jednako. To je urađeno stavljanjem praha u ampulu s toluenom u kojem je uzorak netopiv. Zatim se pri sobnoj temperaturi nametne polje od 5T u kojem se iglice usmjere. Hlađenjem na temperature pri kojima se mjeri toluen se zaledi i iglice ostaju usmjerene.

Magnetske nanočestice u praškastom obliku stavljene su u ampulu. Da bi se izbjeglo njihovo mehaničko okretanje, zalivene su parafinom koji je tekući iznad 60°C. Uz energičnu trešnju polagano je isključeno zagrijavanje toplim zrakom pa prah ostaje dobro raspršen u skrunutom parafinu unutar ampule (slika 5.3 u sredini). Masa uzorka je nekoliko milograma, što ima magnetski moment toliko velik da je doprinos parafina i ampule stvarno zanemariv.

Amorfne slitine proizvedene su u obliku tankih (deseci mikrometara) uskih (ispod milimetra) dugih ("na metre") vrpci. Komadić Hf₅₇Fe₄₃ od oko 5mm ima masu oko 0.8mg. Zbog

povoljne čvrstoće moguće ga je pričvrstiti neposredno na homogenu slamku, kako se vidi na slici 5.3 desno. Time se izbjegavaju svi pozadinski doprinosi magnetskom momentu.

5.4 Mjerne jedinice

Mjerne jedinice u magnetizmu nisu previše standardizirane.² U današnjoj literaturi najčešće se upotrebljavaju Gaussov sustav jedinica i SI standardizirani međunarodni sustav jedinica.³ U ovom radu koriste se SI jedinice u svim eksperimentalnim rezultatima i na svim slikama. Izuzetak su slike prenešene iz literature. Pristupačna tablica za pretvaranje jedinica magnetskih veličina⁴ omogućuje dobro snalaženje.

Magnetsko polje izraženo je u teslama. Takva se veličina ponekad naziva magnetskom indukcijom, a u tim slučajevima magnetsko polje ima jedinicu Am^{-1} . Primjenjeno magnetsko polje (obično označeno s H , pogotovo kad se govori o magnetizirajućem polju) stoga je označeno kao $\mu_0 H$, da ne bude zabune zašto ga označavamo u teslama. Osim primjenjenog polja H koristi se i ukupno magnetsko polje B koje djeluje na sustav. Ono je izraženo u teslama.

Magnetizacija je magnetski moment po jedinici volumena ili po jedinici mase. Magnetski moment se dobije izravno kao izmjereni podatak pa ga dijelimo s masom da se dobije masena magnetizacija. Ako je potrebno za usporedbu s drugim podacima, onda dijelimo s volumenom da dobijemo volumnu magnetizaciju, no u tom slučaju treba znati gustoću tvari, što često stvara probleme ako tvar nije toliko poznata, ali je upitno i što je gustoća skupa nanometarskih objekata. Masenu magnetizaciju izražavamo u $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ (čemu je jednako i emu g^{-1}).

² "Magnetic units are a mess." bila je prva rečenica u predavanju "Introduction to Magnetism" koje je G. M. Kalvius održao na Ljetnoj školi kondenzirane tvari u Lyceum Alpinum 2002.

³ Anegdota sa poster-sekcije nekih skupova je da fizičar-magnetičar ne zna pretvoriti $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ u emu g^{-1} i obrnuto, iako je faktor pretvaranja jednak 1.

⁴ Dostupna na <http://www.qdusa.com/resources/pdf/magform.pdf>.

Poglavlje 6

Rezultati mjerenja i analiza

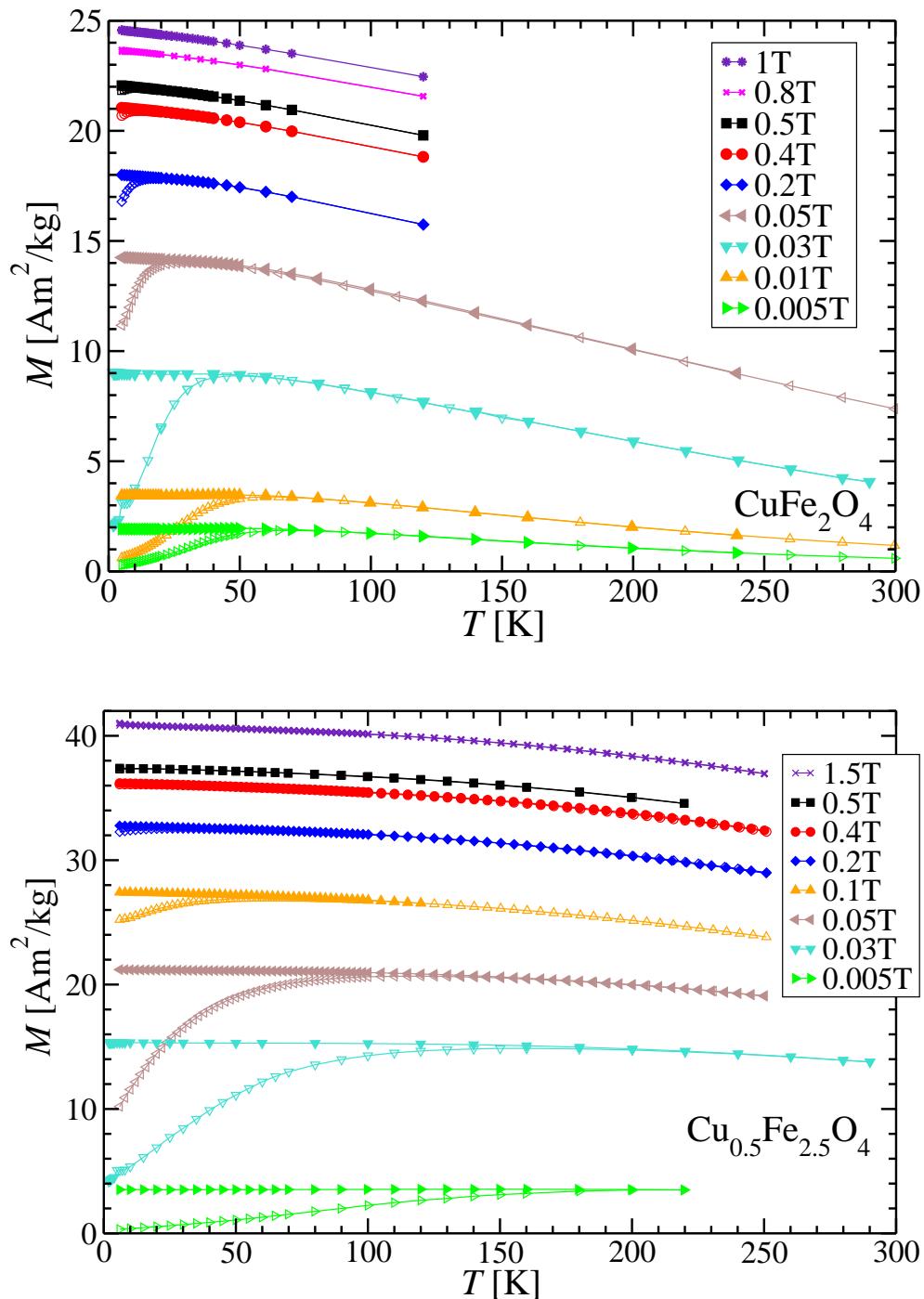
Magnetska mjerenja obavljena na proučavanim nanomagnetima obuhvaćaju ovisnost magnetizacije o temperaturi pri različitim primjenjenim magnetskim poljima, što podrazumijeva i hlađenje bez polja (ZFC) i hlađenje u polju (FC), ovisnost magnetizacije o polju pri raznim temperaturama, uključujući i petlje magnetske histereze, te relaksaciju magnetizacije, to jest ovisnost magnetizacije o vremenu nakon promjene polja pri stalnoj temperaturi. U ovome poglavlju su sakupljeni i prikazani ti mjereni podaci te je obavljena i njihova elementarna analiza. Rezultati su grupirani za nanočestice, zatim za jednomolekulske magnete, a potom za amorfnu Hf-Fe slitinu.

6.1 Magnetske nanočestice

Istraživali smo magnetska svojstva nanočestica različite strukture i sastava. Vrlo detaljno su proučena svojstva i magnetski procesi u nanočesticama bakrova ferita CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ čija veličina je $(6.5 \pm 1.5)\text{nm}$. Svojstva nanostrukturiranog praškastog CuFe_2O_4 već su bila sustavno proučavana [Nedkov 00]. Ovdje je naglasak na svojstvima i procesima bitnim za čestice kao nanomagnete pa su mjerenja vršena uglavnom u niskotemperaturnom dijelu gdje se ona ispoljavaju.

Osim tih prikazat ćemo i preliminarna karakterizacijska mjerenja novih sintetiziranih $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ nanočestica s udjelom aluminija $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ [Raghavender 07]. Pored njih, imamo i takve nizove čestica u kojima se umjesto nikla nalazi kobalt te bakar. Ta mjerenja obuhvaćaju uglavnom sobnotemperaturne magnetske histereze, a daljnja istraživanja bit će obavljena kasnije.

6.1.1 Temperaturna ovisnost magnetizacije

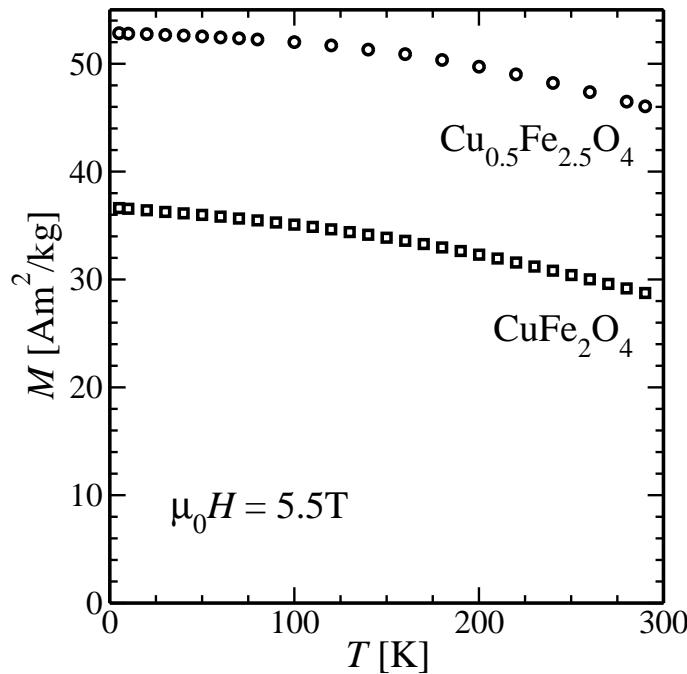


Slika 6.1: Ovisnost magnetizacije M o temperaturi T uzorka $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pri raznim primijenjenim magnetskim poljima. Šuplji simboli predstavljaju ZFC mjerjenja, a ispunjeni FC. Linije su vodilje za oko.

Magnetizaciju uzorka CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ mjerili smo u ovisnosti o temperaturi pri raznim primijenjenim magnetskim poljima, i to nakon hlađenja bez polja (ZFC) i nakon

hlađenja u polju (FC). Uzorci su uvijek prije mjeranja grijani na temperaturu dosta iznad temperature ukočivanja, što za CuFe_2O_4 znači na 150K i za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ na 250K, a nakon toga ohlađeni bez polja ili s poljem na željenu najnižu/početnu temperaturu mjerena. Izmjerene ovisnosti prikazane su na slici 6.1.

Za ZFC krivulju magnetizacija povećanjem temperature raste, zatim postiže široki i zabiljeni maksimum pri određenoj temperaturi T_{max} , a nešto malo iznad te temperature pri takozvanoj temperaturi T_{irr} spaja se s FC krivuljom i dalje se one preklapaju do najviših temperatura. Za temperaturu ukočivanja T_B (engl. blocking temperature) znaju se uzeti ili T_{max} ili T_{irr} , ovisno o interpretaciji i potrebi. Sve FC krivulje su monotono padajuće. Ovakvo ponašanje javlja se za sva polja, no T_{max} se snižava s povećanjem polja. Razdvajanje među ZFC i FC krivuljama postaje neprimjetno u mjerrenom temperturnom intervalu pri polju 1T za CuFe_2O_4 , a za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri polju 0.4T. Ako se gledaju mjerena pri istom polju, T_B je otprilike dvostruko viša za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ od one za CuFe_2O_4 . S druge strane, temperature ukočivanja su iste ako se uzorak $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ mjeri u jačem polju od uzorka CuFe_2O_4 . To govori da su kod uzorka $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ energijski bedemi viši nego kod CuFe_2O_4 pri istom primjenjenom polju, odnosno da kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ treba primjeniti jače polje nego kod CuFe_2O_4 da bi bedemi bili jednakov visoki.



Slika 6.2: Ovisnost magnetizacije M o temperaturi T za dva $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ uzorka uz primjenjeno magnetsko polje od 5.5T.

Jako magnetsko polje toliko izobliči bedem da on više ni ne postoji, nego nastaje samo jedan energijski minimum, i magnetski moment čestica usmjeren je gotovo u smjeru polja. Slika 6.2 pokazuje ovisnost magnetizacije o temperaturi pri jakom primjenjenom polju od 5.5T koje nadvladava sve bedeme sudeći prema slici 6.1. Ta se magnetizacija smanjuje s temperaturom i za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ opada s $53.1\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 5K na $46.1\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 290 K te za CuFe_2O_4 opada s $35.6\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 5K na $27.8\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 290K. To opadanje je posljedica zauzimanja stanja magnetskog momenta čiji je smjer malo drugačiji od smjera polja. Osim toga moguća je i promjena magnetskog osnovnog stanja same čestice. O kombinaciji te dvije pojave bit će riječi u poglavlju 7, posebno 7.8.

U prilog ukočivanju magnetskih momenata nanočestica idu i mjerena Mössbauerovih spektara. Pri temperaturi 290K dobije se samo dvostruki šiljak blizu središtu koji govori o superparamagnetskom cjelovitom okretanju magnetskog momenta čestice [Pajić 04], pa je ta slika potpuno drugačija od slike 4.4 mjerene pri 4K čiji multipleti govore o uređenju magnetske rešetke. Kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri 290K preostaju još i maleni doprinosi ostalih šiljaka, kakvih nema kod CuFe_2O_4 , što znači da se osim brzih fluktuacija momenta ipak još malo primjećuje i ukočena komponenta. To je u skladu s $T_B = 230K$ kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ i njenim povećanjem kod mjerena ovom visoko-frekvenčijskom tehnikom, kakvo predviđa slika 3.2.

6.1.2 Ovisnost magnetizacije o polju

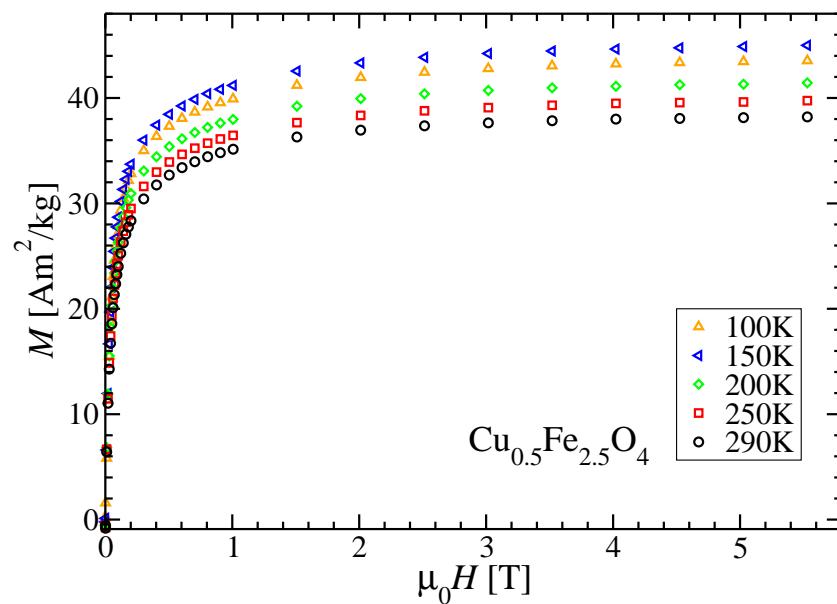
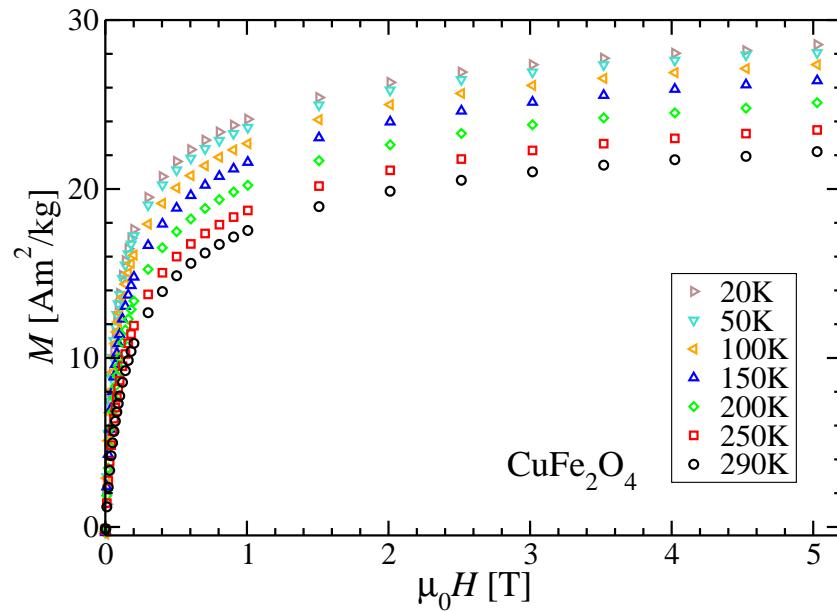
Da bismo ustanovili pod kojim uvjetima dolazi do zasićenja magnetizacije, mjerene su $M(H)$ ovisnosti pri raznim temperaturama. One su prikazane na slici 6.3 za oba uzorka. Stanje zasićenja nije postignuto niti za najniže temperature, i to ne samo za ovdje prikazane, već i za mnogo niže, kao što se vidi na slici magnetske histereze 6.4 u poglavlju 6.1.3. Nedostizanje zasićenja vjerojatno je posljedica naginjanja spinova [Goya 98a] za koje je potrebno vrlo jako polje da ih ispravi.

Zasićenje nije postignuto ni pri polju 5.5T, ali ni pri 7T¹ nije mu mnogo bliže. Za više temperature magnetizacija postiže nižu vrijednost pri istom polju, što je u skladu s mjerenjem $M(T)$ prikazanim na slici 6.2.

Skaliranje horizontalne osi na slikama 6.3 kao $\mu_0 H/T$ ne dovodi do preklapanja krivulja, kakvo sugerira argument Langevinove jednadžbe 2.2 ($\mu B/kT$). To pokazuje da postoje

¹ Mjereno na VSM-u pri Zavodu za fiziku čvrstog stanja Tehničkog Sveučilišta u Beču.

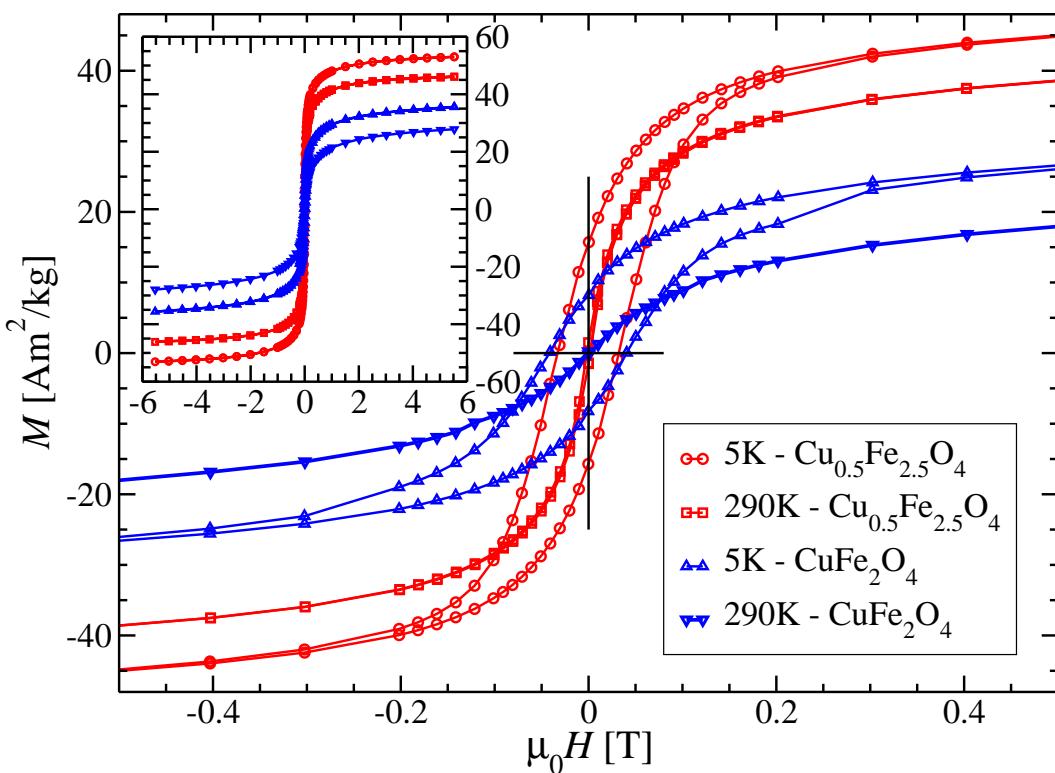
doprinosi magnetizaciji koji nisu samo od superparamagnetskih momenata i/ili da magnetski momenti nisu jednaki s promjenom temperature i/ili da su magnetski momenti raspodijeljeni naširoko po veličini.



Slika 6.3: Ovisnost magnetizacije M o primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$ uzoraka $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pri naznačenim temperaturama.

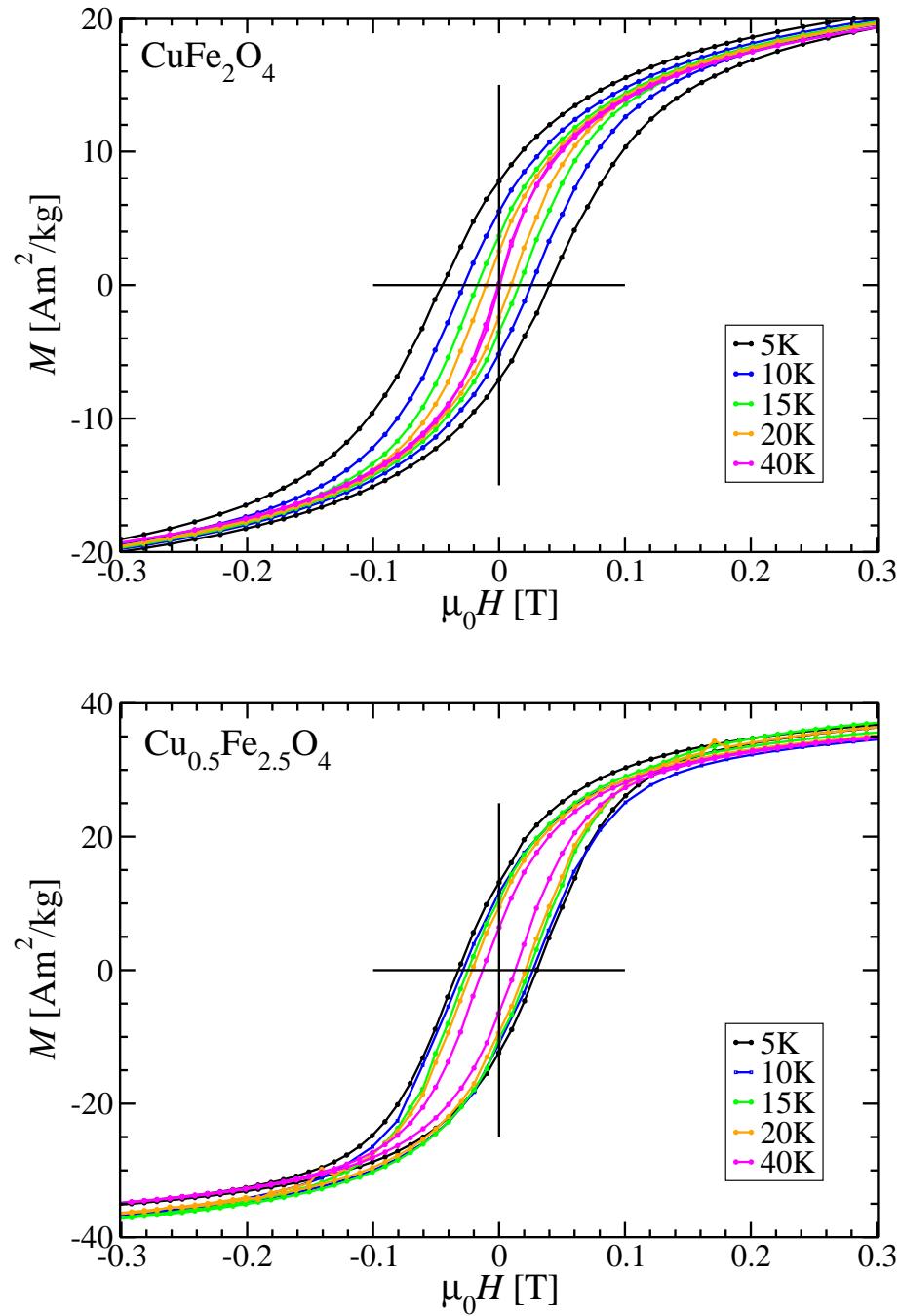
6.1.3 Magnetska histereza

Snižavanjem temperature nešto ispod T_B krivulje $M(H)$ postaju ireverzibilne, to jest javlja se magnetska histereza. Slika 6.4 prikazuje usporedno petlje magnetske histereze za uzorke CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ na dvije poprilično različite temperature. Magnetizacija $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ je u svakom slučaju iznad magnetizacije CuFe_2O_4 . Ugrubo rečeno, to je posljedica većeg udjela iona većeg spina, dok detalji ovise o raspodjeli iona po podreštkama. Pri 290K obje $M(H)$ petlje su reverzibilne, a pri 5K obje pokazuju histerezu. Koercitivno polje H_c je veće za CuFe_2O_4 , a također i polje ireverzibilnosti H_{irr} iznad kojeg petlja postaje reverzibilna.



Slika 6.4: Petlje histereze za uzorke CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri temperaturama 5K i 290K. Umetak pokazuje cijelo mjereno područje, dok je glavna slika uvećani središnji dio.

Magnetske histereze detaljno su izmjerene pri mnogim temperaturama, od kojih su neke prikazane na slici 6.5. Budući da su sve petlje reverzibilne iznad 2T te korištenje jačeg polja nije utjecalo na oblik petlji, nizovi mjerena obavljeni su do $\pm 2\text{T}$. Povećanjem temperature petlje postaju sve uže i niže, koercitivno polje se smanjuje, kao i remanentna magnetizacija također. Takvo ponašanje može se objasniti toplinskom aktivacijom ukočenih magnetskih momenata nanočestica preko bedema anizotropije. Što je viša temperatura, to je manje potrebno magnetsko polje za preokretanje magnetskih momenata, čija je fenomenološka



Slika 6.5: Petlje magnetske histereze uzoraka $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pri naznačenim temperaturama.

mjera koercitivno polje. I obrnuto, što je niža temperatura, a time i toplinska energija, potrebno je jače magnetsko polje za preokretanje momenata da bi više snizilo bedeme. A remanentna magnetizacija (u polju nula) govori koliko je magnetskih momenata nakon isključivanja magnetskog polja ostalo usmjereni u prethodno preferiranom smjeru. Stoga ona opada s povećanjem temperature jer veći broj magnetskih momenata imajući veću toplinsku energiju preskoči bedeme anizotropije, što smanjuje ukupnu magnetizaciju. Da bi se izbjeglo

učinke ukočivanja koji mogu narušiti sustavnost istraživanja magnetskih histereza, uzorke smo prije svakog mjerjenja grijali iznad T_B u polju nula tako da bi zauzeli isto stanje magnetizacije.

Osim predstavljenih mjerjenja na SQUID magnetometru, magnetske histereze mjerili smo i na VSM-u. Pogodnost tomu je kontinuirano mjerjenje za vrijeme promjene polja. Veća brzina promjene magnetskog polja nego što je kod SQUID-magnetometra nije utjecala na izgled petlji.

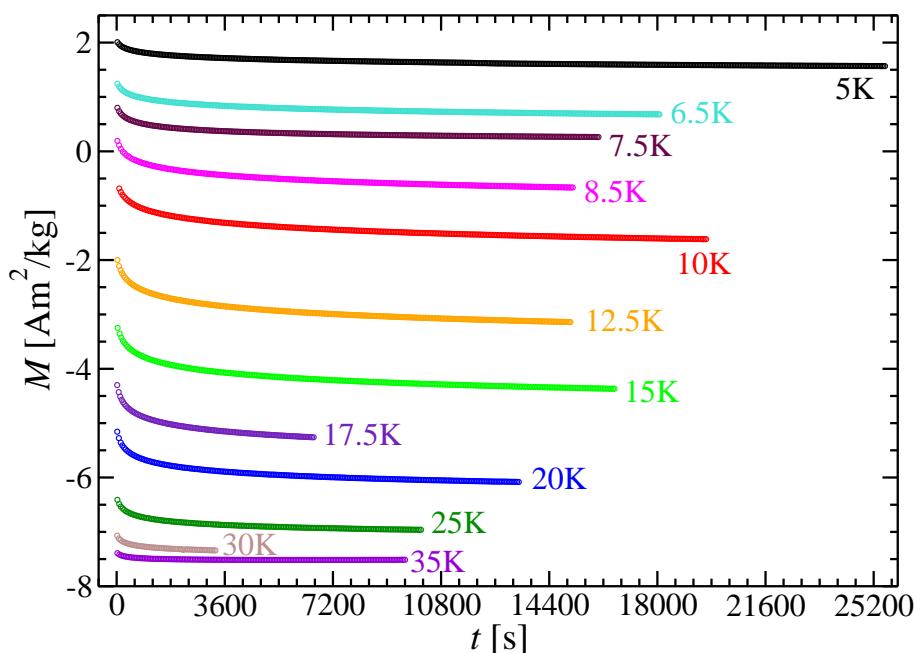
Polje se na VSM-u neprekidno mijenja stalnom brzinom. To je naizgled vrlo važno pri mjerenu superparamagnetskih sustava jer magnetizacija ima svoju vremensku dinamiku te se čekanjima instrumenta i različitim postupcima mjerjenja unose samo dodatne smetnje toj dinamici. Stoga su i vršena mjerjenja na VSM-u i uspoređivana s mjerjenjima na SQUID magnetometru. SQUID magnetometar najprije postavi polje pa potom mjeri moment uzorka te onda opet mijenja polje, što traje određeno vrijeme, pa potom mjeri moment i tako dalje. Stoga se broj točaka zbog ograničenog vremena i troškova mora optimizirati: ne mjeri se velik broj točaka i ne mjeri se u jednoliko razmaknutim poljima, već se gušće mjeri gdje se očekuje naglija promjena ili važniji detalj. Pokazalo se da takav postupak ne mijenja oblik petlji histereze. Također, na VSM-u su rađena i mjerena s različitim trajanjem obilaska petlje. Osim veće glatkoće krivulje za dulja vremena zbog toga što pojačalo ima više vremena za usrednjiti signal, nije primijećena razlika među krivuljama magnetske histereze mjerenim različitim brzinama. To znači da su i statička mjerena na SQUID magnetometru vjerodostojna pri istraživanju magnetske histereze ovakvih sustava. Dok god se vrijeme mjerena histereze ne mijenja znatno, promjena polja ima daleko veći utjecaj na promjenu magnetizacije nego što ga ima čekanje pri mjerenu jedne točke. Kad je temperatura daleko ispod T_B , vrijeme relaksacije magnetizacije uzorka je daleko veće od vremena mjerena histereze pomoću oba uređaja tako da procesom magnetiziranja upravlja magnetsko polje, a ne njegova brzina promjene. Eventualne razlike bismo mogli uočiti na temperaturi gdje je vrijeme relaksacije uzorka mnogo manje od vremena mjerena jednoga uređaja, a ne toliko mnogo manje od drugoga.

Pored toga, i na VSM-u i na SQUID-u, uočeno je i pomicanje histereza uljevo ako ih se mjeri nakon hlađenja u polju. Ta tema bit će posebno obrađena u poglavljju 7.3.

6.1.4 Relaksacija magnetizacije

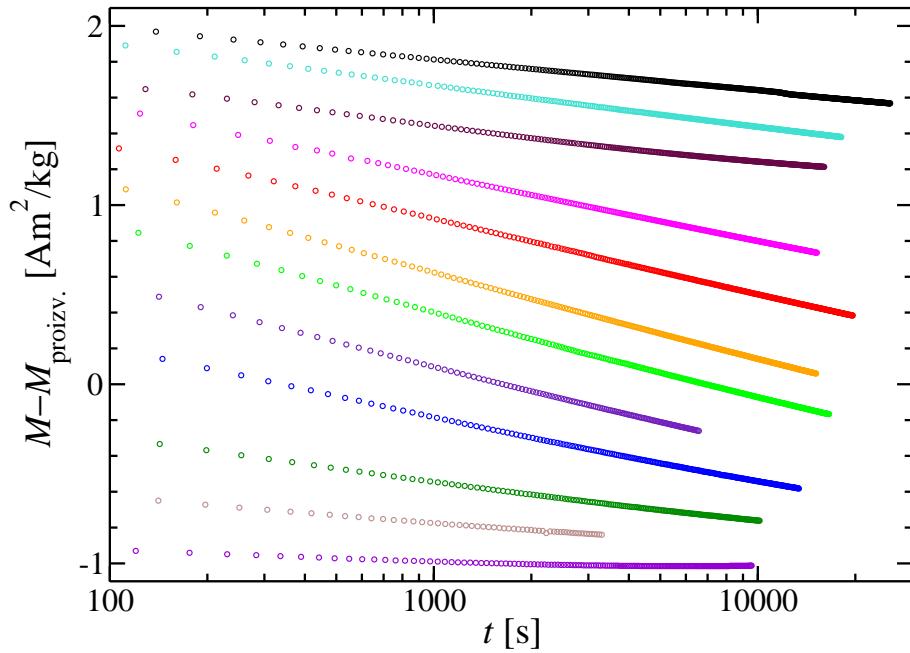
Već je odavno poznato da magnetizacija ansambla nanočestica relaksira s vremenom nakon promjene primjenjenog magnetskog polja ili vanjske temperature (primjerice knjiga [Chudnovsky 98]). Osim toga i razdvajanje ZFC i FC krivulja govori da ispod T_B sustav nije u ravnotežnom stanju. To znači da mora relaksirati prema njemu. Stoga smo istraživali procese relaksacije magnetizacije nanočestica u ovisnosti o temperaturi te djelomično i o polju.

Prije svakog mjerjenja relaksacije uzorak je ugrijan dovoljno iznad T_B (na 150K za CuFe_2O_4 te na 250K za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) tako da magnetizacija na vremenskoj skali promatranja gotovo trenutno zauzima ravnotežno stanje. Uzorak se magnetizira u polju +0.03T te se ohladi na temperaturu pri kojoj mjerimo relaksaciju nakon promjene polja u -0.03T. Rezultati mjerjenja za CuFe_2O_4 prikazani su na slici 6.6.



Slika 6.6: Relaksacija magnetizacije uzorka CuFe_2O_4 pri naznačenim temperaturama nakon promjene magnetskog polja iz 0.03T u -0.03T .

Promatranje relaksacije započinje sve bliže novom ravnotežnom stanju što je temperatura viša, iako je postupak mjerjenja isti za sve. Tomu je tako jer se pri višoj temperaturi veći broj magnetskih momenata preokrene prije nego mjerjenje uopće počne. Nakon toga iz početne magnetizacije sustav relaksira sve sporije i sporije prema ravnotežnom stanju, koje je približno određeno magnetizacijom sa FC krivulje mjerene u 0.03T . Raspon izmjerene relaksacije ovisan



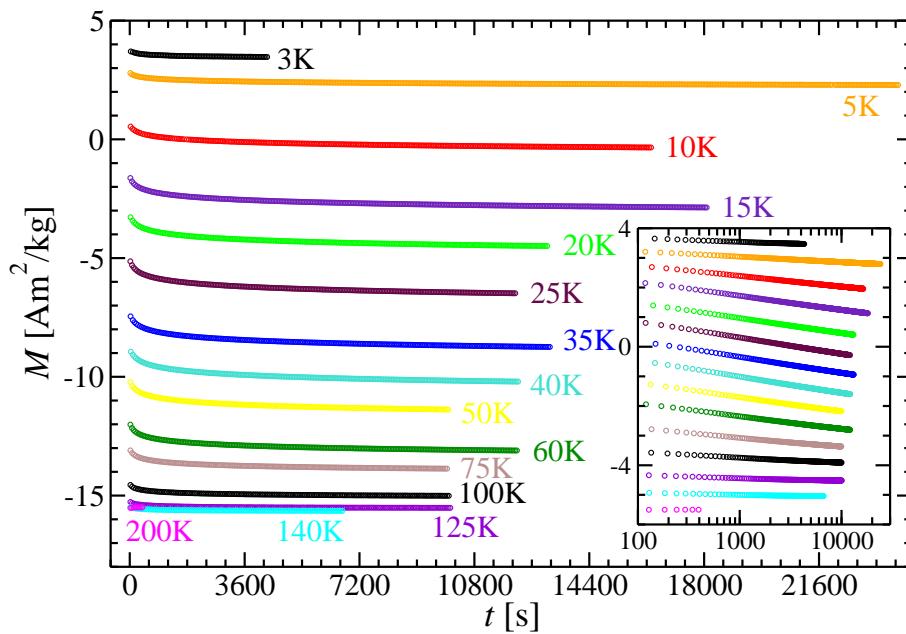
Slika 6.7: Ovisnost magnetizacije CuFe_2O_4 o vremenu u logaritamskoj podjeli. Podaci su isti kao na slici 6.6, a boje označavaju iste temperature. Magnetizaciji su dodane proizvoljne vrijednosti tako da krivulje dođu bliže jedne drugima.

je o temperaturi: najmanji je za najniže i najviše mjerene temperature, a najveći je negdje oko sredine. Također, i brzina relaksacije se čini najmanja za najniže i najviše temperature. Novo ravnotežno stanje ne samo da nije dostignuto unutar nekoliko sati mjerena, nego mu se sustav čak niti ne približava asimptotski, već na jedan sporiji način. Kad se vremenska os nacrtava u logaritamskoj skali, dobiju se začuđujuće pravilne linearne ovisnosti prikazane na slici 6.7.

Nagib ovih pravaca naziva se najčešće magnetska viskoznost, ali i brzina logaritamske relaksacije. Radi lakšeg vizualnog uspoređivanja podaci su pomaknuti vertikalno tako da sve relaksacije budu prikazane u što užem intervalu magnetizacije. Vidi se da su nagibi najmanji za rubne temperature, a najveći za središnje.

Mjerenja relaksacije magnetizacije za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ prikazana su na slici 6.8 i slična su onima za prvi uzorak. Na umetku vidimo da su relaksacije također logaritamske i da je brzina najveća za središnje temperature, a niža za one najniže i najviše mjerene. Jedina razlika je što se najveća brzina kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ostvarila pri otprilike dvostruko višoj temperaturi nego kod CuFe_2O_4 . Sličan je omjer bio i za temperature ukočivanja ova dva uzorka.

U poglavlju 7.5 i dalje kvantitativno ćemo analizirati ovdje prikazane rezultate mjerena



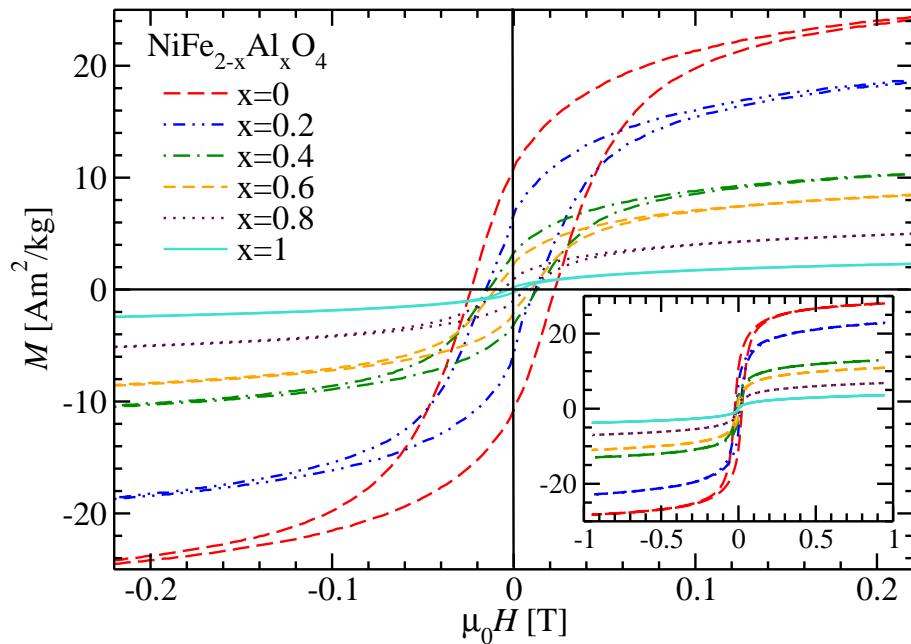
Slika 6.8: Relaksacija magnetizacije uzorka $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri naznačenim temperaturama nakon promjene magnetskog polja iz $0.03T$ u $-0.03T$. Umetak pokazuje iste relaksacije, ali u logaritamskoj vremenskoj podjeli; načinjen je isto kao slika 6.7 od slike 6.6.

te ih usporediti s analizama relaksacija drugih sustava.

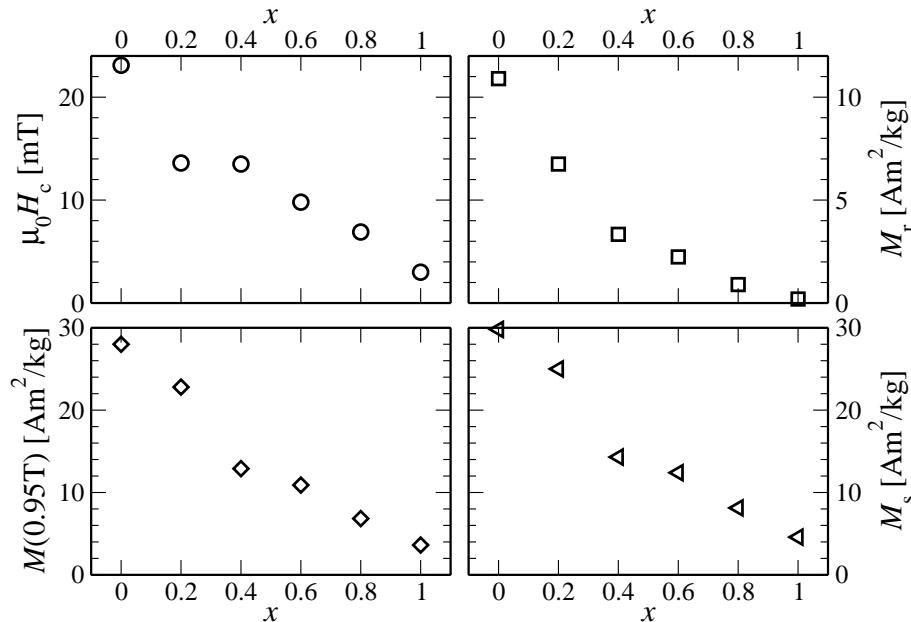
6.1.5 Magnetska karakterizacija $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ nanočestica

Osim detaljno istraženih magnetskih procesa i svojstava nanočestica $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ karakteristične srednje veličine 6.5nm, susreli smo se i s drugim uzorcima. Ovdje bismo još prikazali rezultate magnetske karakterizacije nanočestica niza $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ gdje je $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Oni su zanimljivi jer možemo pratiti što se događa zamjenom magnetskih iona nemagnetskim. Mjerena magnetska histereze na sobnoj temperaturi prikazana su na slici 6.9.

Zasićenje magnetizacije nije postignuto do 0.95T , kao što nije ni kod prethodno opisanih uzoraka. Povećanjem udjela aluminija, to jest smanjenjem udjela željeza, monotono se smanjuje magnetizacija. Osim toga i koercitivno polje se smanjuje s povećanjem x , kao i remanentna magnetizacija. Ovisnost tih veličina o udjelu aluminija prikazana je na slici 6.10. Treba biti oprezan pri interpretaciji prikazanih ovisnosti, jer osim sastava mogu se mijenjati i neki drugi parametri, kao što je primjerice veličina čestica. Ovisnost magnetskih svojstava o veličini je novost koja se pojavljuje pri prelasku s masivnih sustava na sustave



Slika 6.9: Magnetske histereze uzoraka $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ pri sobnoj temperaturi. Prikazan je uvećani središnji dio. Umetak pokazuje cijele mjerene petlje.



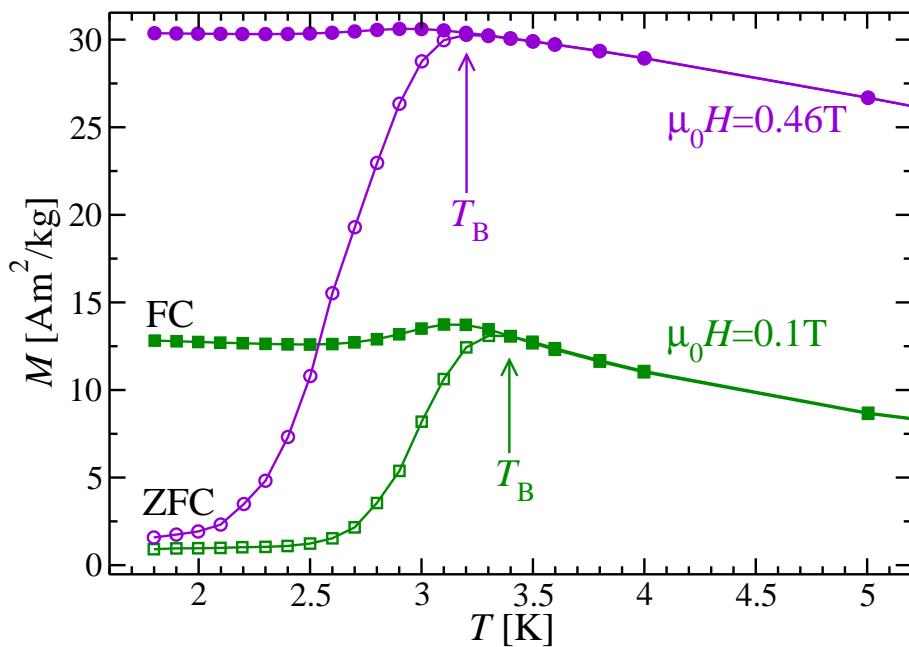
Slika 6.10: Parametri magnetskih histereza prikazanih na slici 6.9.

čiji su objekti nanometarskih veličina. Detalje ćemo analizirati u poglavlju 7 gdje će nam pomoći i u objašnjavanju svojstava nanočestica bakrova ferita.

6.2 Jednomolekulski magneti

Od jednomolekulskih magneta najviše smo istraživali Mn_{12} -acetat pa će i u ovom prikazu rezultata on biti najzastupljeniji. Osim njega, prikazat ćemo i svojstva novog sintetiziranog Mn_{12} -formijata najavljenog u poglavlju 4.2.

6.2.1 Temperaturna ovisnost magnetizacije Mn_{12} -acetata



Slika 6.11: Temperaturne ovisnosti ZFC i FC magnetizacije Mn_{12} -acetata za različita polja.

U temperaturnoj ovisnosti magnetizacije i ovdje je zbog magnetske anizotropije potrebno paziti na postupak prije mjerena. Slika 6.11 prikazuje ZFC i FC krivulje pri različitim poljima koje govore o pojavi ukočivanja magnetskog momenta. Odmah je uočljiva kvalitativna razlika ZFC krivulja Mn_{12} -acetata od onih za nanočestice prikazanih na slici 6.1. Kod Mn_{12} -acetata magnetizacija na ZFC krivulji nakon gotovo stalne vrijednosti iznad određene temperature naglo raste, dok je kod nanočestica taj porast postupan i događa se na širokom temperaturnom intervalu. Također, spajanje s FC krivuljom je kod Mn_{12} -acetata oštro, a kod nanočestica razmazano na širi temperaturni interval. To znači da kod Mn_{12} -acetata većina jedinki počne značajno relaksirati pri istoj temperaturi, što je u skladu s jednoličnošću bedema za spinove međusobno jednakih magnetski nezavisnih molekula u monokristalu. Nanočestice su raspodijeljene po volumenu, a time i po visinama bedema, pa pri svakoj temperaturi postoji

određen dio čestica koji se značajnije relaksira te ZFC krivulja raste u širem temperaturnom intervalu počevši od najnižih pa sve do temperature spajanja s FC krivuljom.

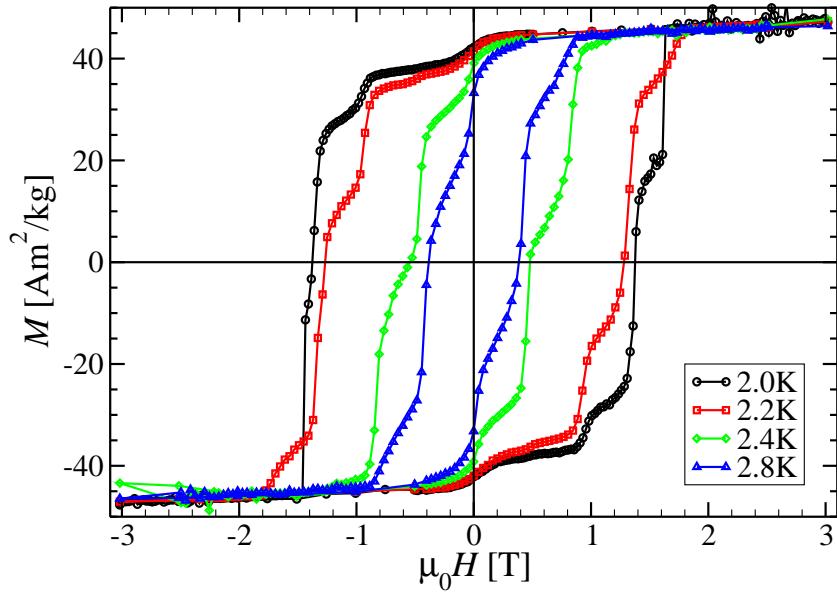
Povećanjem magnetskog polja magnetizacija nelinearno raste dok god je sustav ispod zasićenja. Pored toga, dolazi i do pomicanja ZFC krivulja ulijevo, to jest magnetski momenti se počnu aktivirati preko bedema anizotropije pri sve nižim temperaturama što je polje veće, kako predviđa jednadžba 3.8 i prikazuje slika 3.1. Mikroskopski gledano, sniženjem bedema poraste frekvencija fluktuacija magnetskog momenta pa brzina relaksacije magnetizacije prema ravnotežnom stanju i pri nižoj temperaturi postaje dovoljno velika da se magnetizacija znatnije promijeni unutar vremena mjerena. Ovdje je takav način jednostavniji za sagledati nego kod nanočestica, jer su jedinke međusobno jednake, dok u sustavu čestica imamo različite jedinke pa relaksaciju treba gledati kao superpoziciju relaksacija jedinki različitih bedema i momenata.

Razdvajanje ZFC i FC krivulje vrlo je oštro te je lako očitati temperaturu ukočivanja. Njenom smanjenju s povećanjem polja uzrok je isti kao i pomicanju ZFC krivulja prema nižim temperaturama, opisanom u prethodnom odjeljku. Oštrina razdvajanja između ZFC i FC krivulja također je posljedica identičnosti jedinki u sustavu, kako njihova spina, tako i bedema anizotropije. Naime, na temperaturi ukočivanja vrijeme relaksacije sustava postaje jednako vremenu mjerena jedne točke, pa malo iznad T_B zbog brže relaksacije krivulje su spojene, a malo ispod T_B krivulje su razdvojene jer se unutar vremena jednog mjerena sustav ne relaksira u ravnotežno stanje određeno poljem. U slučaju raspodjele po bedemima pri različitim temperaturama relaksiraju se u navedenom smislu samo neke jedinke, pa bi spajanje ZFC i FC krivulja bilo razmazano, to jest umjesto spajanja bolje je reći približavanje, kakvo se vidi na slici 6.1.

6.2.2 Ovisnost magnetizacije o polju i histereza

I kod Mn_{12} -acetata ispod T_B javljaju se magnetske histereze koje postaju sve šire (veće koercitivno polje) što je temperatura niža, kako se vidi na slici 6.12. To je najopćenitije u skladu s prethodno spomenutom toplinskom aktivacijom magnetskih momenata (u poglavlju 6.2.1), samo što izjave treba obrnuti i reći da sniženjem temperature treba primijeniti jače polje za preokretanje momenata budući da im je manja toplinska energija.

Druga karakteristična veličina je magnetizacija zasićenja. Za temperature ispod 3.5K



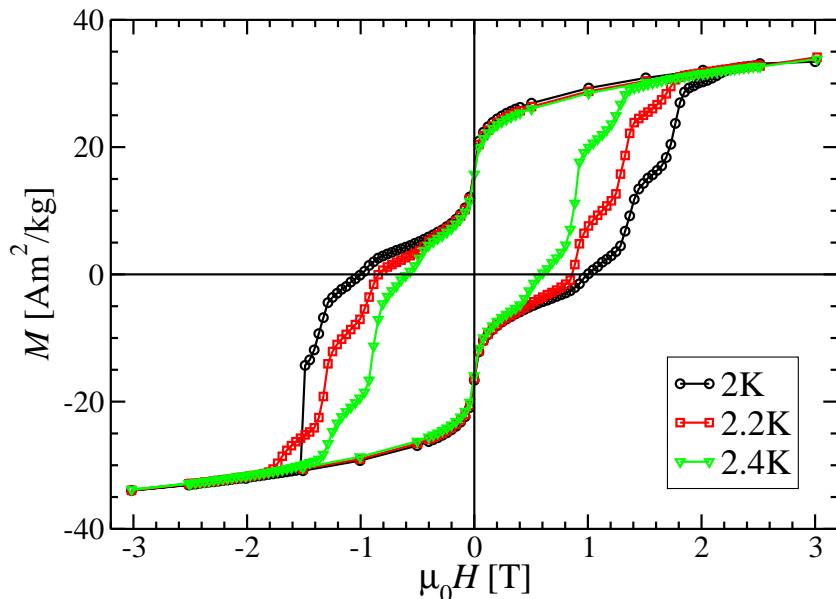
Slika 6.12: Petlje magnetske histereze monokristala Mn_{12} -acetata usmjereno uzduž polja.

velik dio svih petlji gotovo je horizontalan u $M(H)$ prikazu. To znači da je dosegnuto stanje u kojem se magnetski momenti ne mogu jače polarizirati. Svaka molekula svojim spinom $S=10$ doprinosi magnetskim momentom $\mu = gS\mu_B \approx 20\mu_B$, što uzimajući u obzir molarnu masu daje magnetizaciju $M = 52.4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. Izmjerena magnetizacija monokristala mase 0,71mg je nešto niža, no upitna je točnost određivanja tako male mase, prisustvo nečistoće, ali i osipanje krhotina pri pripremi uzorka za mjerjenje.

Izmjerena je i magnetizacija praškastog uzorka koji je najprije usmjeren u polju od 5T i zamrznut u toluenu. Na slici 6.13 vidimo stalno povećanje magnetizacije s poljem, što znači da se momenti sve više usmjeravaju prema polju. Slično je u materijalima gdje se domene postupno okreću prema polju (primjerice [Kolanović 96]). To znači da u prahu Mn_{12} -acetata ipak nisu svi mikrokristaliči jednako orijentirani svojim osima anizotropije, već postoji kutna raspodjela. U neusmjeravanom prahu te u prahu koji je usmjeravan u slabijem polju i dvokomponentnom ljepilu kao viskoznijem mediju histereze su još položenje. Tomu je tako jer su potrebna još veća polja da preusmjere magnetske momente koji su početno još nasumičnije usmjereni, a pritom se magnetsko polje natječe s anizotropijom.

Osim same pojave ovakvih pravokutnih histereza na niskoj temperaturi kod monokristala usmjerenih duž polja, posebno su zanimljivi skokovi na petljama histereze. Oni govore da pri određenim poljima dolazi do ubrzanja promjene magnetizacije, da bi se odmicanjem od njega promjena ponovno usporila, i tako u nizu sve do reverzibilnog dijela histereze. Pojava se

može objasniti dodatnim procesom pored toplinske aktivacije koji postaje značajan na poljima gdje su skokovi. To je proces kvantnog tuneliranja spina [Friedman 96] (vidjeti poglavlje 3.2). Skokovi se javljaju i u praškastom uzorku usmjerrenom prije mjerjenja, ali slabije izraženi. Širina tih skokova je veća nego kod monokristalnog uzorka. To je posljedica djelomične usmjerenoosti mikrokristalića praškastog uzorka u toluenu, čime komponente primijenjenog magnetskog polja duž osi anizotropije nisu iste za sve orientacije mikrokristalića, pa se rezonantni uvjet ostvaruje za različite mikrokristaliće pri različitim primijenjenim poljima. Analiza mjerjenja praškastog uzorka time bi bila vrlo složena, pa je zgodnije koristiti monokristal. Unatoč tome, i mjerjenja na prahu u počecima dok nije bilo monokristala dala su potvrdu kvantnom tuneliraju magnetizacije, a i još neke rezultate koji se obrađuju u poglavljima 7.1 i 7.9.

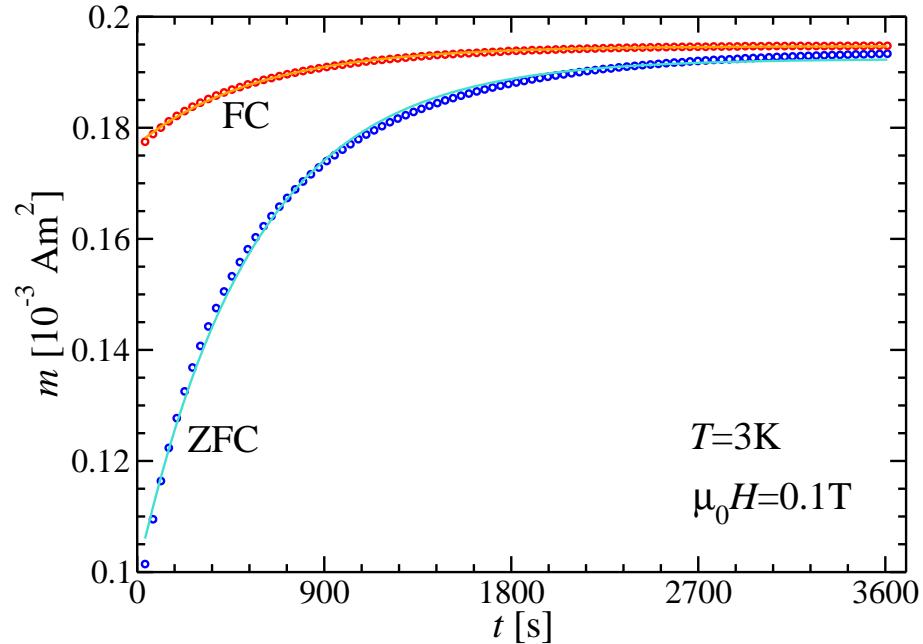


Slika 6.13: Petlje magnetske histereze praškastog Mn_{12} -acetata usmjerjenog u jakom polju i zaledjenog u toluenu.

6.2.3 Relaksacija magnetizacije

Na temperaturama ispod T_B nakon promjene magnetskog polja magnetizacija ne dostigne ravnotežnu vrijednost unutar vremenskog prozora eksperimenta, već sporo relaksira unutar vremena opažanja. Budući da se kod Mn_{12} -acetata javlja u ovisnosti o polju i kvantno tuneliranje spina, detaljno smo istražili relaksaciju magnetizacije pri različitim uvjetima, uključujući polja van rezonancije i rezonantna polja te različite temperature. Umjesto magnetizacije ovdje najčešće koristimo magnetski moment, bilo zbog neizmjereni mase uzorka

praha raspršenog u toluenu, bilo zbog malene mase monokristala gdje vaganje unosi veliku pogrešku (i do 5%).



Slika 6.14: Relaksacija magnetskog momenta uzorka Mn_{12} -acetata na temperaturi $T=3\text{K}$ i polju $\mu_0 H=0.1\text{T}$ tijekom jednog sata nakon hlađenja bez primjene polja (ZFC) i nakon hlađenja u polju (FC) u kojem se obavlja i mjerenje. Pune linije su funkcije prilagodbe.

Jedno vrlo indikativno mjerjenje relaksacije magnetizacije prikazano je na slici 6.14. Ovisnost magnetskog momenta uzorka o vremenu mjerena je tijekom sat vremena u polju 0.1T pri temperaturi 3K nakon dva različita postupka: nakon hlađenja s 10K na 3K u odsustvu magnetskog polja (ZFC relaksacija) i nakon jednakog hlađenja u primijenjenom polju (FC relaksacija). Oba mjerjenja dobro su opisana eksponencijalnom relaksacijom

$$m(t) = m_0(1 - e^{-(t-t_0)/\tau}), \quad (6.1)$$

gdje je m_0 ravnotežni magnetski moment, τ relaksacijsko vrijeme, a t_0 izražava početni uvjet. Parametri prilagodbe čije su krivulje ucrtane na slici 6.14 prikazani su u tablici 6.1.

Gotovo jednake ravnotežne vrijednosti magnetskog momenta m_0 i relaksacijskog vremena τ za oba načina mjerjenja ukazuju da se radi o istoj relaksaciji skupa identičnih nezavisnih magnetskih jedinki [Pajić 99b]. Različit t_0 govori da isti proces promatramo s različitim vremenskim odmakom, to jest da FC relaksacija predstavlja kasniju etapu relaksacije, nakon što je sustav uhvaćen u već poodmaklom napredovanju prema ravnotežnom stanju. Sustav

Tablica 6.1: Parametri prilagodbe eksponencijalne magnetske relaksacije (jednadžba 6.1) pri $T = 3K$ i $\mu_0 H = 0.1T$.

	$m_0 [10^{-3} \text{Am}^2]$	$\tau [\text{s}]$	$t_0 [\text{s}]$
ZFC	0.1924	555	-406
FC	0.1947	581	-1395

se ne nađe u ravnotežnom stanju ni hlađenjem u polju, kako bismo naivno mogli očekivati, već se ispod temperature ukočivanja u njega mora još relaksirati. Jedna nuzpojava toga je i ulegnuće FC krivulje ispod T_B vidljivo na slici 6.11. Pravo ravnotežno stanje je zapravo iznad FC krivulje. Hlađenjem u polju i dolaskom na temperature ispod T_B sustav više nema vremena doći u ravnotežno stanje na vremenskoj skali eksperimenta, tako da je i FC stanje zapravo ukočeno u onom približno određenom s T_B i $\mu_0 H$.

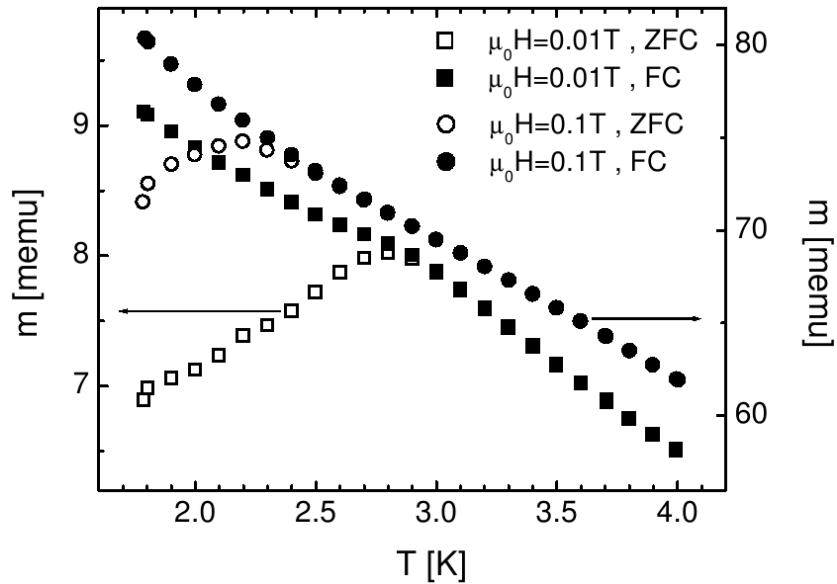
Relaksacije magnetizacije mjerene su i pri mnogim drugim poljima i temperaturama. Rezultati su detaljnije analizirani uglavnom u poglavljima 7.5 i 7.9. U najgrubljoj slici, relaksacijsko vrijeme je to kraće što je temperatura viša ili što je polje jače. No, odstupanja od tog općenitog pravila uočenog i za sve druge ukočene superparamagnete upućuje na kvantne učinke koji su raspravljeni u poglavlju 7.9.

6.2.4 Novi jednomolekulski magnet: Mn_{12} -formijat

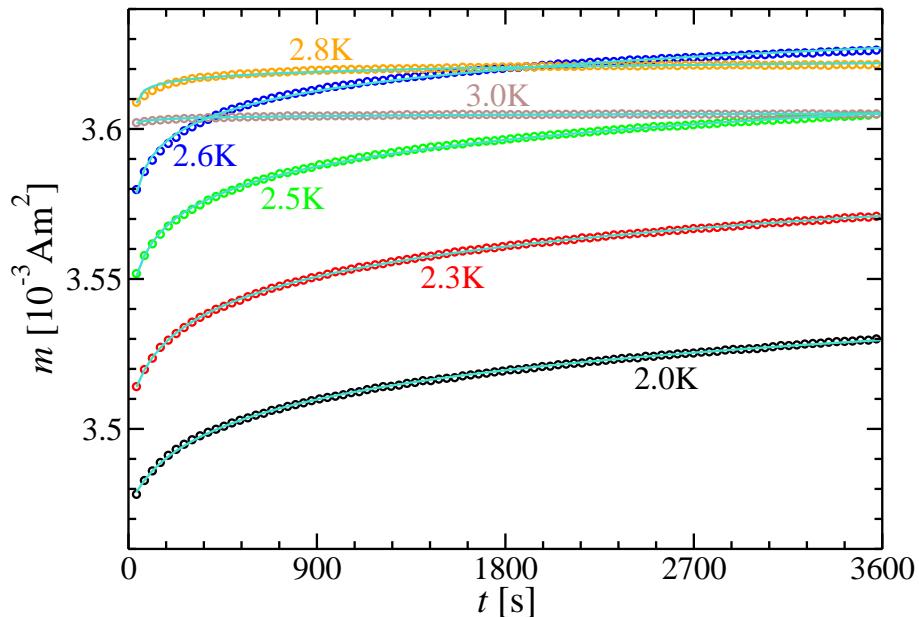
U novom sintetiziranom kompleksnom spoju Mn_{12} -formijatu acetatne skupine zamijenjene su formijatnim koje su manje te su magnetske jezgre bliže jedne drugima. Tim približenjem još nije došlo do tolikog međudjelovanja da bi se ostvarilo dugodosežno uređenje. Formijatna inačica pokazuje razdvajanje ZFC i FC krivulja, magnetsku histerezu ispod temperature ukočivanja, te sporu relaksaciju na vremenskoj skali eksperimenta [Pajić 02a].

Razdvajanje ZFC od FC krivulje je dobro definirano i s oštrim vrhom. No, ZFC krivulja nije strma kao kod acetata, već gotovo jednoliko rastuća od najniže temperature (1.8K) pa do T_B za sva mjerena polja, kao što prikazuje slika 6.15.

Magnetske histereze formijatnog spoja zanemarive su širine. To nije posljedica samo nešto niže temperature ukočivanja od one kod acetatnog spoja, jer bi se u tom slučaju ona barem pojavila pri nižoj temperaturi. Histerea formijata nije niti tipična superparamagnetska. Izostanak široke histereze treba nekako spojiti s jasnim ali slabim ZFC-FC razdvajanjem, što



Slika 6.15: Temperaturne ovisnosti ZFC i FC magnetizacije Mn_{12} -formijata za različita magnetska polja [Pajić 02a].



Slika 6.16: Relaksacija magnetskog momenta praha Mn_{12} -formijata pri različitim temperaturama u polju $2mT$ nakon hlađenja bez polja. Linije su logaritamske funkcije prilagodbe.

će ostati otvoreno za buduće istraživanje. Za to bi bilo neophodno istražiti mu strukturu, a prije svega obaviti novu sintezu.

Da se ne radi o čistoj aktivaciji nezavisnih ukočenih identičnih superparamagnetskih momenata, govore i izmjerene relaksacije magnetizacije. One nikako nisu eksponencijalne, nego su logaritamske, kako se vidi na slici 6.16. Takve smo imali kod nanočestica kao posljedicu

raspodjele po veličinama, no ovdje je pitanje zašto bi sejavljala takva raspodjela u sustavu molekulskih jedinki. Neki detalji razmotrit će se u poglavlju 7.

6.3 Amorfna slitina u Hf-Fe sustavu

U sklopu proučavanja magnetskih svojstava amorfnih binarnih slitina sustava $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$ detaljno je mjerena magnetizacija u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju i temperaturi. Promjena koncentracije željeza od manjih prema većima dovodi do kvalitativne promjene ponašanja materijala [Ristić 08]. Za niske koncentracije x materijal je paramagnetičan, a njegovim povećanjem pokazuje porast susceptibilnosti. Već od prije je poznato da za koncentracije željeza $x \geq 50$ sustav pokazuje dugodosežno uređenje [Liou 85] s kritičnom temperaturom koja raste s povećanjem x i doseže 300K za $x = 81$ (za još veće x ona blago opada).

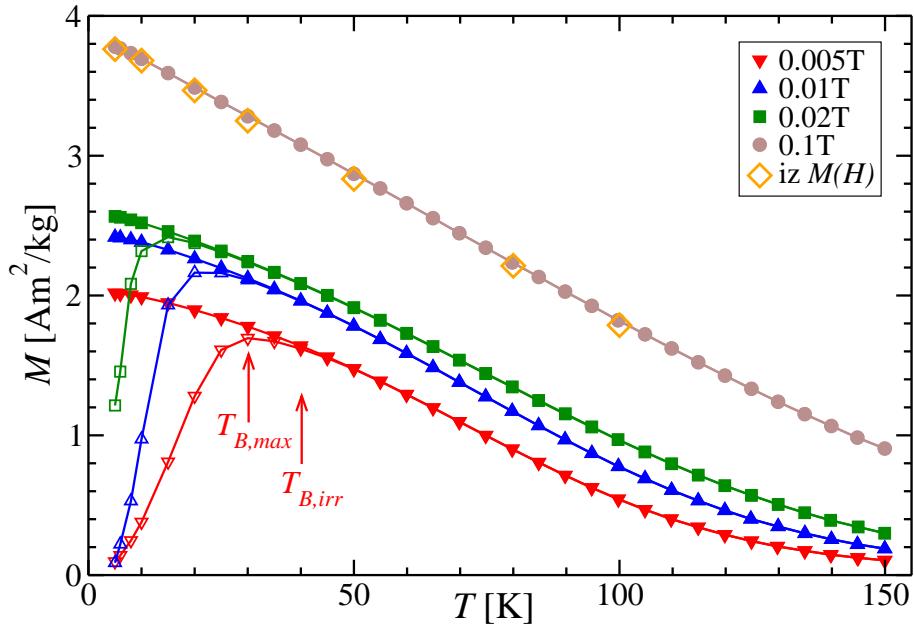
Za temu ovog rada zanimljivim se pokazao uzorak $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ koji je na prijelazu između visokih i niskih koncentracija željeza. Osnovna magnetska karakterizacija tog uzorka pokazala je odstupanje od uobičajenih ponašanja paramagnetskih i magnetski uređenih sustava. To je skrenulo pozornost i potaklo na vrlo detaljno istraživanje magnetskog ponašanja $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$.

6.3.1 Temperaturna ovisnost magnetizacije

Magnetizacija M amorfne slitine $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ ovisi o temperaturi T na netrivijalan način. Podatke nije moguće opisati paramagnetskim modeliranjem susceptibilnosti niti prijelazom u uređeno stanje. Osnovna mjerena pokazuju da treba obratiti posebnu pozornost na nisko-temperaturni dio ovisnosti.

Stoga su provedena mjerena ZFC i FC magnetizacije u ovisnosti o temperaturi pri različitim magnetskim poljima. Izmjereni podaci za neka od polja prikazani su na slici 6.17. Razdvajanje među ZFC i FC krivuljama ispod temperature ukočivanja ukazuje na ukočivanje magnetskih momenata u uzorku, slično kao što je bio slučaj kod nanočestica i jednomolekulskih magneta.

T_B opada s povećanjem primijenjenoga magnetskog polja, što pokazuje da polje snižava bedeme odgovorne za ukočivanje magnetskih momenata te su i na nižoj temperaturi fluktuacije preko bedema brze unutar vremena opažanja. Za polje od 0.1T nema razdvajanja ZFC od FC krivulje sve do najniže mjerene temperature (5K).



Slika 6.17: Ovisnost ZFC (šuplji simboli) i FC (puni simboli) magnetizacije \$M\$ o temperaturi \$T\$ uzorka \$Hf_{57}Fe_{43}\$ pri raznim primjenjenim magnetskim poljima. Linije su vodilje za oko.

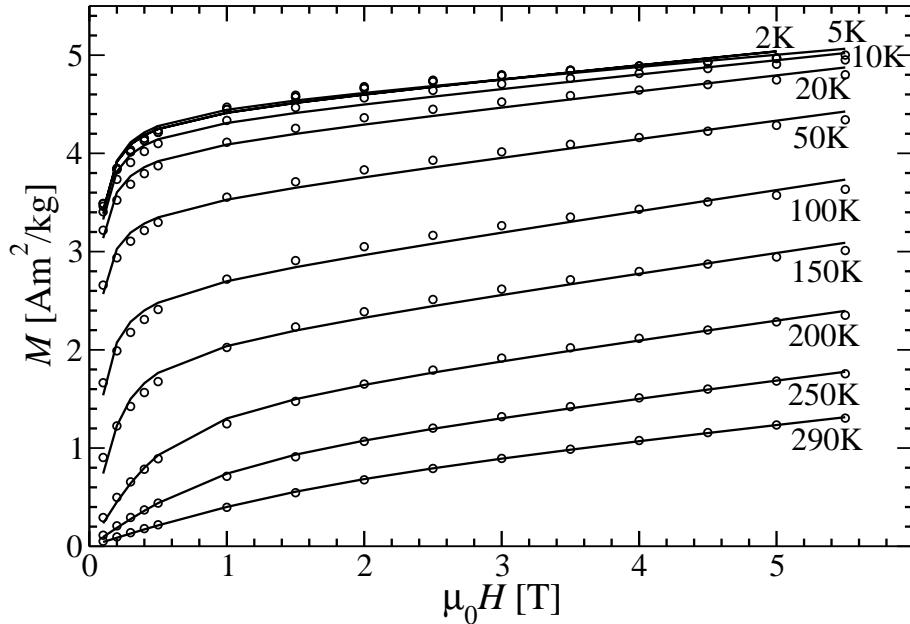
6.3.2 Ovisnost magnetizacije o polju

Ovisnost magnetizacije \$M\$ o primjenjenom magnetskom polju \$\mu_0 H\$ od 0 do 5.5T mjerena je pri raznim temperaturama u rasponu od 2K do 290K, a podaci za razne \$T\$ prikazani su na slici 6.18. \$M(H)\$ je nelinearna i u vrlo malenim poljima (0.002T), kao i pri visokim temperaturama (290K)

Pored spomenute nelinearnosti, uočavamo da ni pri najvišim poljima nije postignuta magnetizacija zasićenja \$M_s\$. Magnetizacija nastavlja rasti približno linearne s poljem, što upućuje na postojanje paramagnetske komponente u sustavu. S druge strane, savijenost \$M(H)\$ koja je to oštija što je niža temperatura, ukazuje na postojanje velikih magnetskih momenata u sustavu. Stoga je za opis ovisnosti uzeta superpozicija Langevinova izraza za magnetizaciju sustava magnetskih momenata i paramagnetskog člana:

$$M(H) = M_s \cdot L \left(\frac{\mu B}{kT} \right) + \chi_m \cdot B, \quad (6.2)$$

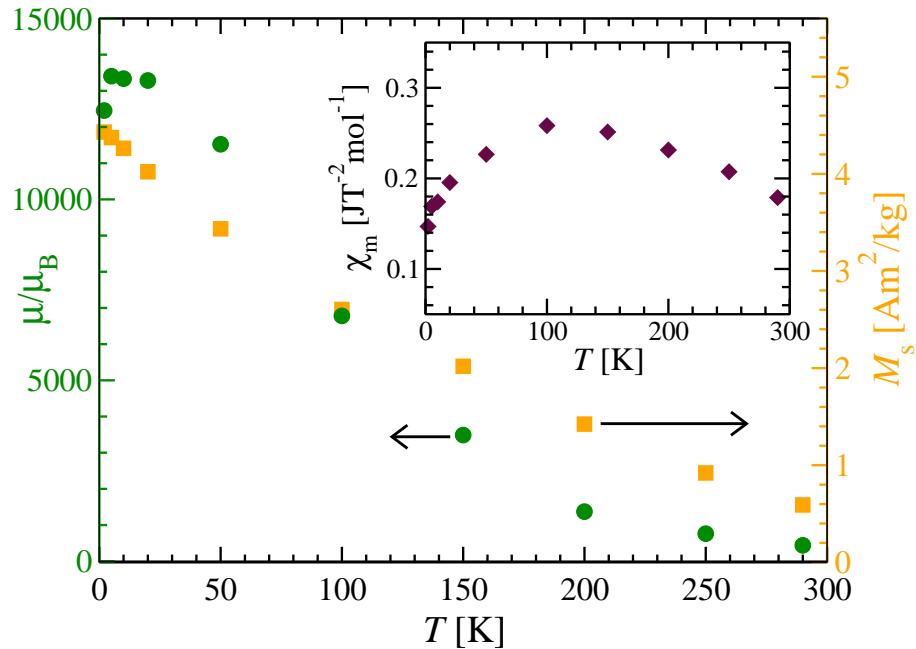
gdje je \$\mu\$ karakterističan magnetski moment u sustavu i \$\chi_m\$ susceptibilnost paramagnetske matrice. Poznato je da oblik \$M(H)\$ ne ovisi značajno o raspodjeli magnetskih momenata, već uglavnom o karakterističnoj srednjoj vrijednosti momenta [Nunes 04]. Osim toga, i maleni broj mjerenih točaka iz praktičnog razloga naveo nas je da ne koristimo raspodjelu momenata prilikom prilagodbe funkcije 6.2 na slici 6.18.



Slika 6.18: Ovisnost magnetizacije M o primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$ uzorka $Hf_{57}Fe_{43}$ pri naznačenim temperaturama. Linije su krivulje prilagodbe.

Rezultati prilagodbe prikazani su na slici 6.19. Iako je ovaj pristup donekle pojednostavljen, jer ne uzima raspodjelu po momentima, ipak oslikava karakteristično magnetsko ponašanje. Paramagnetska susceptibilnost χ_m ne mijenja se značajno s temperaturom, a slično ponašanje uočeno je i u drugoj analizi, i to ne samo za $Hf_{57}Fe_{43}$, već i za $Hf_{60}Fe_{40}$ [Ristić 08], što govori da je takav χ_m svojstven ovom sustavu. Vrijednost χ_m koja se mijenja unutar $0.12\text{-}0.26 \text{JT}^{-1}\text{s}^{-2}\text{kg}^{-1}$ znatno je veća od susceptibilnosti hafnija koja iznosi oko $0.004 \text{JT}^{-1}\text{s}^{-2}\text{kg}^{-1}$, što je posljedica prisustva $3d$ orbitala željeza oko Fermijeve razine.

Drugi doprinos magnetizmu daje udruživanje magnetskih momenata željeznih atoma u magnetske nakupine, za koje iz iste analize proizlazi da su nanometarskih veličina, a čija će kvantitativna analiza uslijediti u poglavljima 7.6 i 7.7. Moment magnetskih nakupina ispod 50K je otprilike konstantan, a iznad 50K smanjuje se pod utjecajem toplinskih učinaka. Također se i magnetizacija zasićenja koja odgovara tim nakupinama smanjuje na sličan način s povećanjem temperature. To znači da volumeni magnetskih nakupina kvalitativno ostaju otprilike konstantni s promjenom temperature. Preciznije gledano, vrlo blago opadanje s povećanjem temperature pokazuju da se magnetska struktura magnetskih nakupina raspada pod utjecajem toplinskih učinaka, to jest da oni postaju manje uređeni.

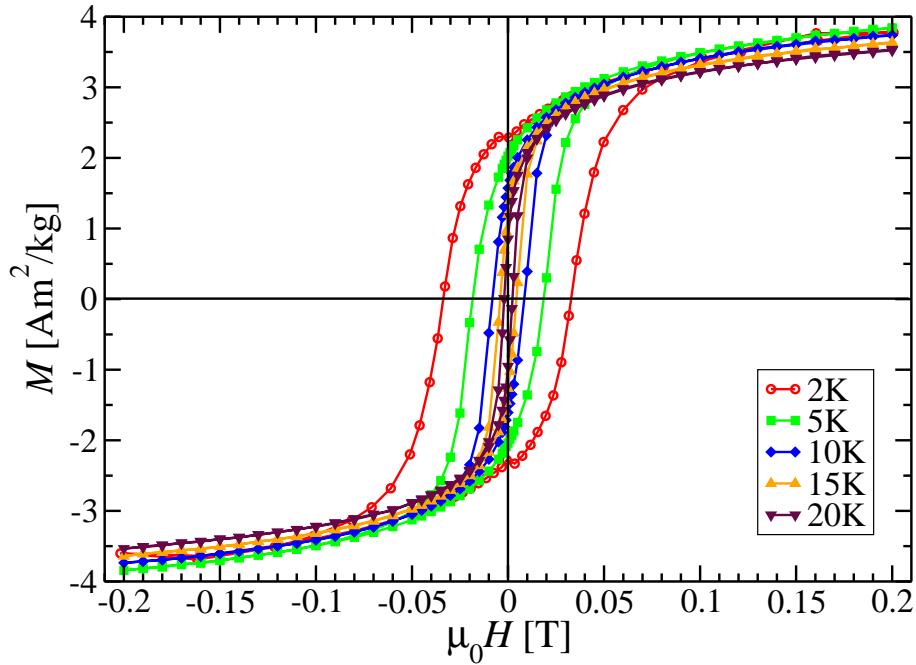


Slika 6.19: Ovisnost parametara funkcije 6.2 o temperaturi: magnetizacija zasićenja M_s (narančasti kvadrati), karakterističan magnetski moment μ/μ_B (zeleni kružići) i paramagnetska susceptibilnost matrice (dijamantići u umetku).

6.3.3 Magnetska histereza

Ispod T_B pojavljuju se petlje magnetske histereze, dok su na višim temperaturama (iznad 30K) njihove širine zanemarive, to jest ovisnosti su gotovo reverzibilne. Na slici 6.20 prikazana su mjerena za neke od temperatura. Za proučavanje histeretičnih svojstava dovoljno je bilo mjeriti do najviših polja od 0.2T, jer petlja postaje reverzibilna iznad 0.14T za najnižu temperaturu (1.8K), dok za više temperature petlje postaju reverzibilne i pri nižim poljima. Radi provjere histereza je pri nekim temperaturama izmjerena i do najviših polja od 5T, no reverzibilni dijelovi petlji se preklapaju s mjeranjima prikazanim na slici 6.20, tako da je maksimalno polje od $\pm 0.2\text{T}$ opravdano.

Najprije se uočava sužavanje petlji histereze s povećanjem temperature. To je u skladu s toplinskom aktivacijom ukočenih magnetskih momenata preko bedema anizotropije. Niža temperatura znači i nižu toplinsku energiju za fluktuaciju magnetskih momenata, pa oni mogu preskakati uglavnom samo niže bedeme te je potrebno više polje da se preokrenu veći magnetski momenti. Stoga sniženjem temperature raste koercitivno polje. Isti je razlog i povećanju remanentne magnetizacije. Sniženjem temperature veći dio magnetskih momenata imajući manju toplinsku energiju ostaje ukočen sa svoje strane bedema.



Slika 6.20: Petlje magnetskih histereza $Hf_{57}Fe_{43}$ slitine za neke temperature ispod T_B .

Osim toga, na slici 6.20 uočava se i snižavanje repa histereze s povećanjem temperature, što je u skladu s monotonim padom magnetizacije s povećanjem temperature pri danom magnetskom polju (primjerice slika 6.17).

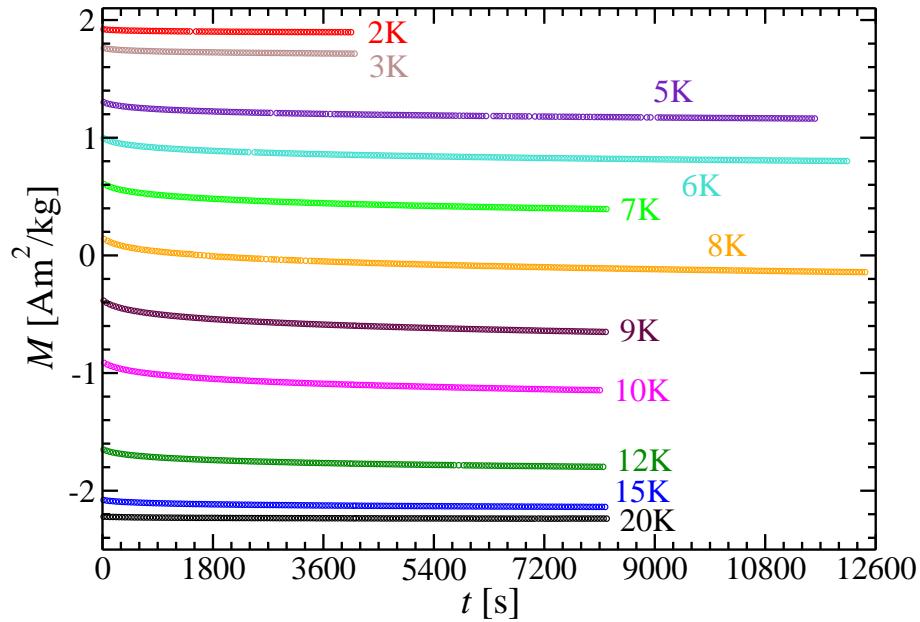
6.3.4 Relaksacija magnetizacije

Nakon uočenog razdvajanja FC od ZFC krivulja te petlji histereze čija je pojava u skladu s tim razdvajanjem, izmjerene su relaksacije magnetizacije nakon promjene primjenjenog magnetskog polja. Ta bi mjerena trebala odgovoriti na pitanja o prirodi magnetskog ponašanja, ili potvrditi već postavljene okvire tog ponašanja.

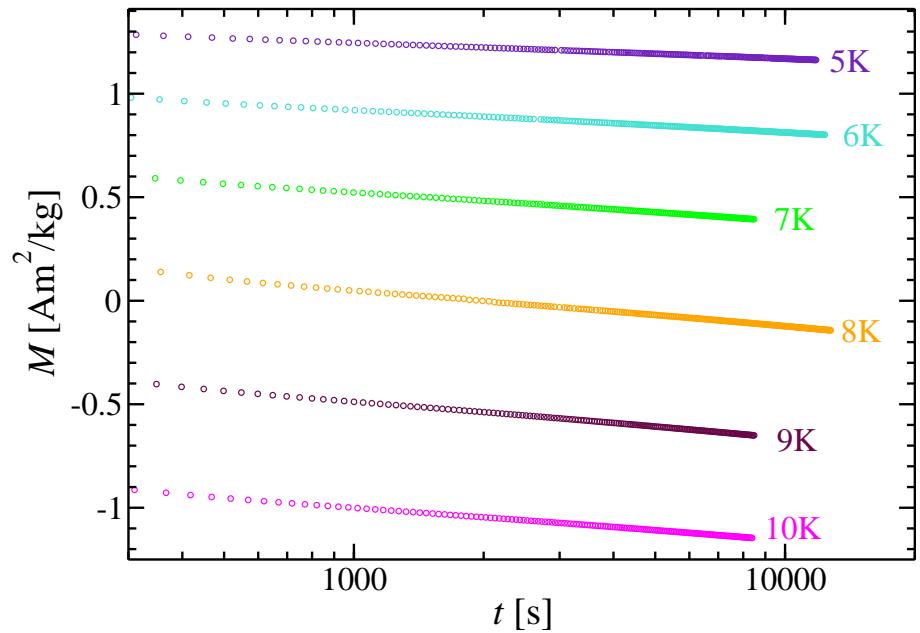
Stoga je provedeno detaljno proučavanje relaksacije u ovisnosti o temperaturi. Mjerena provođena u više navrata pokazuju reproducibilnost što govori da su procesi dobro definirani kao svojstvo sustava i da ne ovise primjetno o neidealnosti vanjskih uvjeta (nestabilna i različita temperatura te netočno polje supravodljive zavojnice).

Svaka relaksacija mjerena je na isti način. Najprije smo uzorak ohladili s temperature od 100K, što je dosta iznad T_B , u polju od 0.01T na željenu stabilnu temperaturu. Potom smo polje promijenili u suprotan smjer istog iznosa -0.01T i kratko pričekali radi stabilizacije magnetskog polja. Nakon toga ovisnost magnetizacije o vremenu mjerili smo tijekom barem

8000s. Neke od relaksacija prikazane su na slici 6.21.



Slika 6.21: Relaksacija magnetizacije $Hf_{57}Fe_{43}$ pri promjeni polja iz 0.01T u -0.01T pri nekim od mjereneh temperatura.



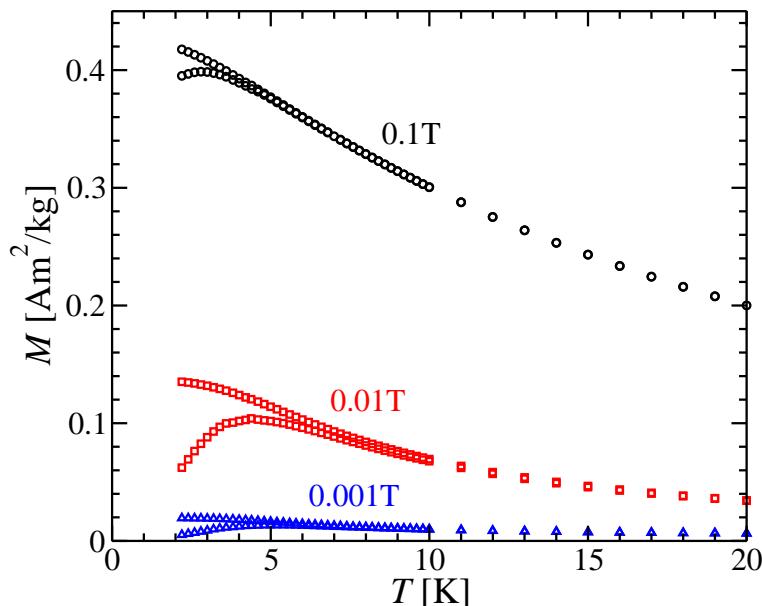
Slika 6.22: Ovisnost magnetizacije $Hf_{57}Fe_{43}$ o logaritmu vremena pri promjeni polja iz 0.01T u -0.01T pri nekim od mjereneh temperatura.

Mjerene krivulje su međusobno slične, a kad se nacrtaju u logaritmiranom vremenu, postupku sugeriranom iz mjerjenja relaksacije magnetizacije nanočestica, dobiju se linearne

ovisnosti. Neke od njih nacrtane su na slici 6.22. Vremenu je dodana određena vrijednost reda 100s jer proces relaksacije nije započeo u trenutku mjerjenja prve točke, već nešto ranije još za vrijeme promjene magnetskog polja. Konkretna vrijednost za dodavanje određena je za svaku temperaturu prilagodbom logaritamske forme na mjerene podatke o čemu će biti riječi u poglavlju 7.5.2. Ovdje je važno uočiti da su relaksacije na svim mjerenim temperaturama, od najniže (1.8K) pa do T_B , logaritamske. Isti je slučaj bio i kod magnetskih nanočestica.

S prikazanih slika vidi se da magnetizaciju počinjemo pratiti iz stanja to bližeg novom ravnotežnom stanju što je temperatura viša. I ta činjenica u skladu je s toplinskom aktivacijom magnetskih momenata po kojoj pri višim temperaturama veći broj magnetskih momenata ima toplinsku energiju toliku da mogu preskočiti bedeme te tako doprinijeti putu prema novom ravnotežnom stanju.

6.3.5 Smanjenje koncentracije željeza



Slika 6.23: Ovisnost ZFC i FC magnetizacije M o temperaturi T uzorka $Hf_{60}Fe_{40}$ pri naznačenim magnetskim poljima.

Djelomično smo istraživali i uzorak $Hf_{60}Fe_{40}$ u kojem je udio željeza malo manji nego kod prethodno opisanoga. ZFC i FC krivulje se i ovdje razdvajaju, kao što prikazuje slika 6.23, s razlikom da su T_B ovdje mnogo niže nego kod $Hf_{57}Fe_{43}$ slitine. Ispod T_B javlja se i magnetska histereza, koja je vrlo uska. Sve to ukazuje na desetak puta niže bedeme u

$\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$ spram onih u $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$. Započeta istraživanja magnetske relaksacije pokazuju da su ovisnosti $M(t)$ također logaritamske.

Sa slike 6.23 vidimo da se T_B pomicne prema nižim vrijednostima s povećanjem polja mjerena, što je i očekivani utjecaj zbog sniženja bedema, kako je obrazloženo i u prethodnim uzorcima. Osim toga, vidi se i stroga nelinearnost odziva na polje, što potvrđuju i izmjerene $M(H)$ ovisnosti.

Dalnjim smanjenjem koncentracije željeza ove pojave iščezavaju i ponašanje kao da je paramagnetsko [Ristić 06, Ristić 08]. Zanimljivo je da male promjene koncentracije znatno mijenjaju uvjete ukočivanja, čemu razlog može biti promjena veličine magnetskih nakupina, a to možda pomogne odgovoriti na pitanje o prirodi prijelaza od dugodosežnog uređenja do paramagnetskoga.

6.4 Prema zajedničkom ponašanju

Nanomagneti se mogu ostvariti na razne načine. Ove tri proučavane skupine nanomagneta, iako obuhvaćaju velik broj različitih sustava i materijala, nikako ne iscrpljuju sve mogućnosti. Primjerice, magnetski nano-štapići ($\sim 100\text{nm}$) pružaju nove mogućnosti manipuliranja domenskim zidovima. Dakako, opisana generička ponašanja svojstvena su svim trima proučavanim skupinama. U ovom poglavlju izloženi su rezultati magnetskih mjerena ovih triju sustava. Neposredno uočena ponašanja i svojstva sagledali smo u okviru superparamagnetizma i toplinske aktivacije magnetskih momenata preko bedema anizotropije. Nakon ove elementarne interpretacije ostaju neriješena mnoga pitanja, od kojih su neka postavljena i raspravljena, a još dodatna i otvorena, u sljedećem poglavlju (7). Također, tamo će biti međusobno uspoređena svojstva triju proučavanih skupina nanomagneta, te istaknute sličnosti i razlike. A prije svega proširit ćemo i kvantitativan opis radi kojeg smo obavili i dodatne eksperimente.

Poglavlje 7

Rasprava

U poglavlju 6 izloženi su rezultati magnetskih mjerena na trima skupinama nanomagneta: magnetskim nanočesticama, jednomolekulskim magnetima i magnetskim nakupinama u amorfnim slitinama. Kao njihovo zajedničko ponašanje uočeno je superparamagnetsko s ukočivanjem magnetskih momenata bedemom anizotropije te njihovo toplinsko pobuđivanje. U ovom poglavlju ćemo potanko izložiti njihove sličnosti i razlike te analizirati složenije posebnosti koje smo uočili kod ovih nanomagneta.

7.1 Temperatura ukočivanja

Kao posljedica anizotropije pojavljuje se ispod temperature ukočivanja T_B razdvajanje među $M(T)$ krivuljama mjeranim nakon hlađenja bez polja i nakon hlađenja u polju, što je obrazloženo u poglavlju 2 te prikazano kroz eksperimentalne rezultate u poglavljima 6.1.1 za nanočestice, 6.2.1 i 6.2.4 za jednomolekulske magnete te 6.3.1 i 6.3.5 za magnetske nakupine u slitini. Iz T_B se izračunava visina potencijalnoga bedema koristeći jednadžbu 2.18. Relaksacijsko vrijeme τ ovisi eksponencijalno o visini bedema U . Kad je τ dulje od eksperimentalnog vremena mjerena jedne točke τ_E , uočava se razlika magnetizacije između ZFC i FC krivulje. Naime, povećanjem temperature magnetskom momentu je dostupna sve veća energija pa se sve lakše može okrenuti prema novome ravnotežnom stanju, to jest uzorak ohlađen bez polja može dosegnuti magnetizaciju određenu hlađenjem u polju unutar vremena promatranja. Pri temperaturi ukočivanja T_B upravo je vrijeme relaksacije magnetizacije uzorka τ približno jednako vremenu mjerena jedne točke $\tau_E \approx 30\text{s}$. Stoga iz jednadžbe 2.18

Tablica 7.1: Temperature ukočivanja T_B i visine bedema U za različite uzorke pri danim poljima $\mu_0 H$.

skupina	nanočestice		jednomolekulski		slitine	
uzorak	CuFe ₂ O ₄	Cu _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	Mn ₁₂ -ac	Mn ₁₂ -fo	Hf ₅₇ Fe ₄₃	Hf ₆₀ Fe ₄₀
$\mu_0 H$ [T]	0.03	0.03	0.1	0.1	0.01	0.01
T_B [K]	50	190	3.3	2.3	30	6
U [10^{-20} J]	1.9	7.1	0.12	0.086	1.1	0.22

slijedi visina bedema

$$U = k T_B \ln(\tau_E / \tau_0). \quad (7.1)$$

Uzimamo $\tau_0 = 10^{-10}$ s, u skladu s literaturnim podacima ([Gunther 95] i mnogi drugi). Efektivne visine bedema za mjerene uzorke popisane su u tablici 7.1 uz navedena primijenjena polja.

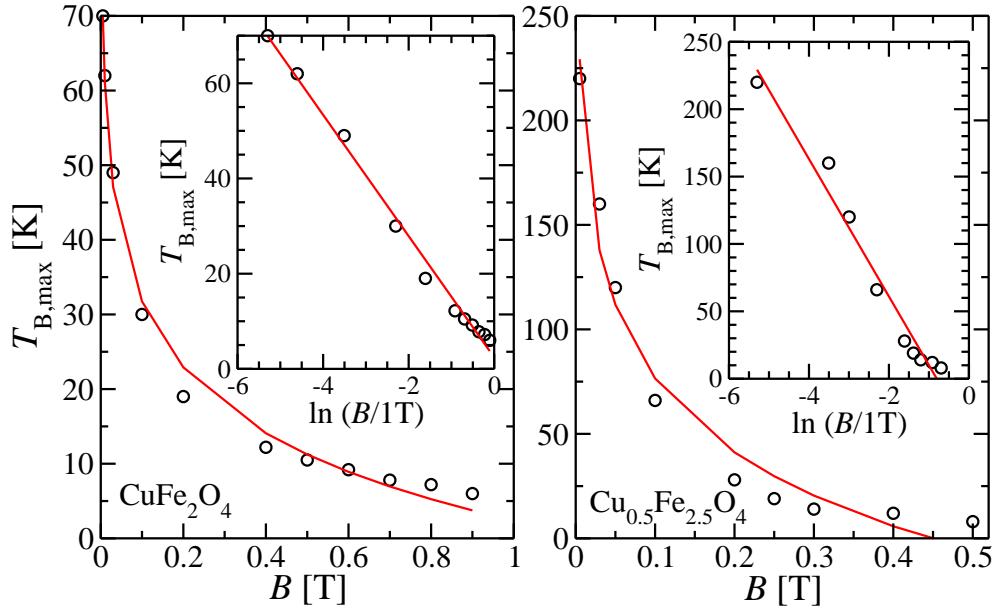
Temperatura ukočivanja ovisi o polju u kojem se vrši mjerjenje. Magnetsko polje mijenja visinu potencijalnoga bedema koji sprječava magnetski moment u njegovu okretanju. Polazeći od hamiltonijana u kojem se nalazi utjecaj visine bedema anizotropije U_0 na magnetski moment i međudjelovanje magnetskog momenta μ s vanjskim poljem $\mu_0 H$, visina bedema $U(H)$ izračunava se kao razlika maksimalne vrijednosti energije i energije višeg minimuma, jer promatramo prijelaz iz metastabilnog stanja više energije u stabilno stanje niže energije preko maksimuma. Za jednolične bedeme anizotropije dobije se slično kao u jednadžbi 3.8

$$U = U_0 \left(1 - \frac{H}{H_b} \right)^2, \quad (7.2)$$

gdje je U_0 visina bedema bez primijenjenog polja, a H_b je polje koje potpuno poništi bedem, to jest učini da viši minimum nestane. Promjena visine bedema U mijenja vrijeme relaksacije τ , a time i temperaturu pri kojoj τ postaje usporedivo s eksperimentalnim vremenom mjerjenja jedne točke τ_E . Prema jednadžbi 7.1 stoga T_B ovisi o polju na način

$$T_B = \frac{K V}{k \ln(\tau_E / \tau_0)} \left(1 - \frac{H}{H_b} \right)^2 \quad (7.3)$$

Takvo ponašanje uočili smo jedino kod Mn₁₂-acetata [Pajić 99b], i to u mjerrenom rasponu magnetskog polja do 1.4T (vidjeti sliku 7.33 na stranici 134). Dobiveno slaganje računa s mjerenjem posljedica je jednoličnosti bedema u jednomolekulskom magnetu. Karakteristično odstupanje od izračunate ovisnosti obrađuje se u poglavlju 7.9.



Slika 7.1: Ovisnost temperature ukočivanja T_B o primijenjenom magnetskom polju B za nanočestice bakrova ferita. Umetak: prikaz s logaritamski skaliranim poljem.

Tablica 7.2: Parametri prilagodbe funkcije 7.4 na mjerene $T_B(B)$ podatke za nanočestice i slitinu. Za značenje max i irr vidjeti stranicu 59.

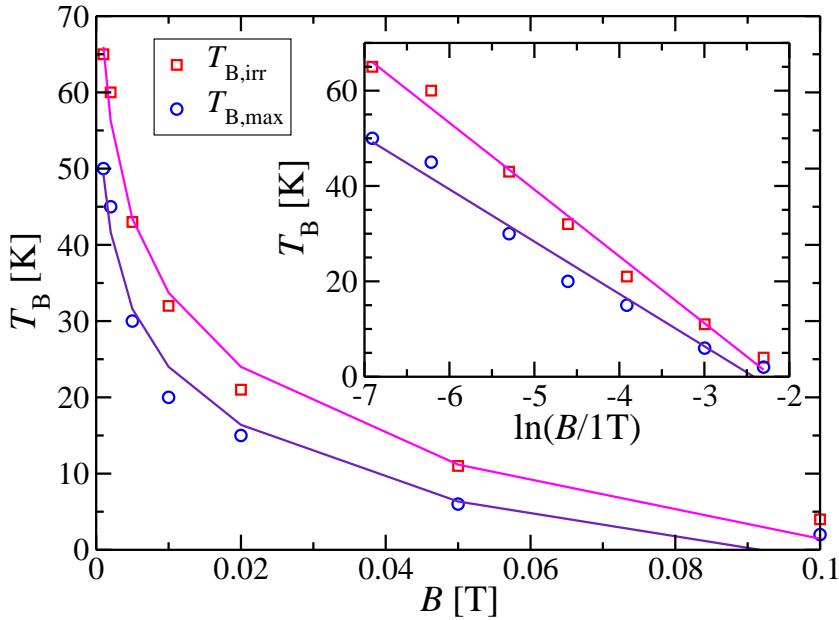
uzorak	CuFe_2O_4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}^{\text{max}}$	$\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}^{\text{irr}}$
$B_c[\text{T}]$	1.2	0.45	0.089	0.111
$A[\text{K}]$	12.7	51	11.0	14.0

Temperature ukočivanja T_B izmjerene kod magnetskih nanočestica također ovise o primijenjenom polju $B = \mu_0 H$, kako je prikazano na slici 7.1. Na njih se u širokom području polja $B > 0$ relativno dobro može prilagoditi logaritamska ovisnost

$$T_B = -A \ln \frac{B}{B_c}, \quad (7.4)$$

gdje B_c možemo nazvati kritičnim poljem, a A je parametar koji također određujemo iz prilagodbe. Parametri prilagodbe funkcije 7.4 na mjerene podatke predstavljeni su u tablici 7.2, a pripadne krivulje ucrtane su na slici 7.1. Tom eksperimentalnom rezultatu nismo pronašli teorijsku potporu. Očito, jednadžba 7.4 ne vrijedi u granici $B \rightarrow 0$ u kojoj očekujemo konačnu T_B ovisnu samo o trajanju mjerjenja.

Naša mjerena za nanočestice i slitinu ne mogu se opisati kvadratičnom ovisnošću $T_B(H)$ kakvu sugerira jednadžba 7.3, budući da je nanočestice teško načiniti međusobno identičnima, pa im ni bedemi anizotropije nisu jednolični. Ovisnost $T_B(B)$ bila je proučavana na različitim



Slika 7.2: Ovisnost temperature ukočivanja T_B o primijenjenom magnetskom polju B za $Hf_{57}Fe_{43}$. Umetak: prikaz s logaritamski skaliranim poljem.

sustavima nanočestica. Za željezo-nitridne nanočestice pokazana je ovisnost $\Delta T_B \propto B^{2/3}$ u većem rasponu polja, te $\Delta T_B \propto B^2$ za polja mnogo manja od kritičnih [Mamiya 98]. Slična potencijska ovisnost pronađena je za nanočestice magnetita koji je mnogo bliže našim strukturama, gdje se u ovisnosti $\Delta T_B \propto B^\lambda$ vidi prijelaz s $\lambda = 2$ na $\lambda = 2/3$ povećanjem polja iznad 0.05T [Goya 04]. Eksponent 2 tumači se Néelovim (Arrheniusovim) modelom superparamagnetskog ponašanja [Gunther 95], dok se eksponent 2/3 pojavljuje i u spinskim staklima kao linija nestabilnosti [Mydosh 93]. O opravdanju spinskog stakla može se čitati u poglavljima 7.4 i 7.8.

Za $Hf_{57}Fe_{43}$ slitinu slaganje logaritamske krivulje i mjerениh podataka je još i bolje, kako se vidi na slici 7.2, i to za obje definicije T_B . Pokušali smo funkciju nadopuniti dodatnim konstantnim poljem, te dodatnom konstantnom temperaturom, no pokazalo se nepotrebno jer dodatno polje iznosi 10^{-4}T , a konstantni aditivan član dovođenjem pod logaritam neznatno promijeni B_c .

I slitina s nešto manjim udjelom željeza $Hf_{60}Fe_{40}$ pokazuje ovisnost $T_B(B)$ sličnu logaritamskoj, no broj točaka je premali i one se nalaze u uskom rasponu polja pa ćemo strože tvrdnje ostaviti za daljnje istraživanje. Preliminarna mjerjenja pokazala su logaritamsku ovisnost temperature ukočivanja o primijenjenom polju i kod NiFeAlO_4 nanočestica.

Iznad T_B istraživane nanočestice su magnetski uređeni nanometarski komadi materijala.

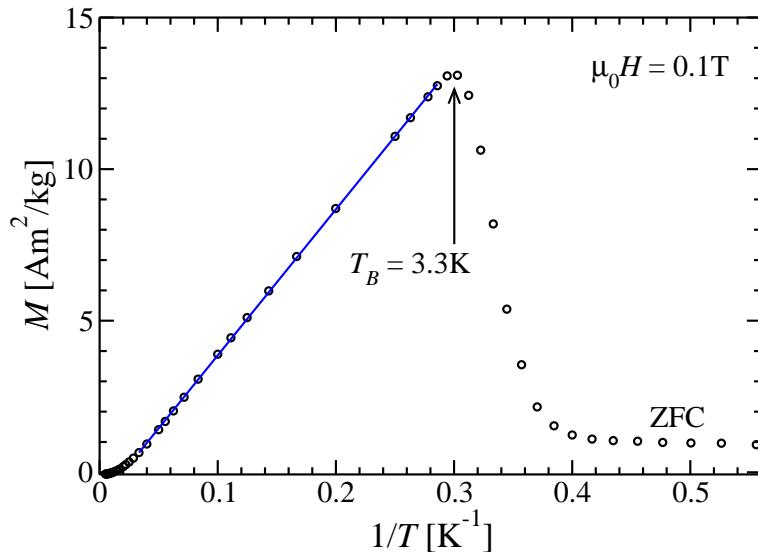
Temperatura njihova vlastita uređenja T_c ugrubo je jednaka kritičnoj temperaturi masivnih uzoraka. Pojednostavljenogledano, temperatura prijelaza mogla bi biti to niža što su sitnije čestice, stoga što se tada veći broj atoma nalazi uz rub i zbog manje koordinacije magnetski je slabije vezano za ostatak čestice. Međutim, uočeno je obrnuto: smanjenjem veličine nanočestica povećava se temperatura prijelaza [Tang 91], što je objašnjeno skaliranjem konačne veličine (engl. finite-size scaling) [Goldenfeld 92]. Iznad T_c uočava se pravo paramagnetsko Curievo ponašanje, no ono se više ne odnosi na nanomagnete, već na pojedinačne atome.

U rasponu temperature između T_B i T_c nanočestice su uređene unutar sebe, a njihov magnetski moment fluktuiru mnogo većom frekvencijom od frekvencije mjerena. To je stoga što energija preokretanja pojedinačnog spina u nanočestici znatno nadmašuje energiju preokretanja spinova cijele nanočestice zajedno, a toplinska energija je veća od energije anizotropije. Brzo fluktuiranje superparamagnetskih momenata vodilo bi načelno također do $M \propto 1/T$ ovisnosti pa je opravdano pitanje možemo li je uočiti u našim sustavima.

Osim što temperatura treba biti dalje od granica s T_B i T_c da bi se izbjeglo utjecaj svih prisutnih bedema na neometane fluktuacije magnetskih momenata i da ne dolazi do toplinskog narušavanja uređenja nanomagneta, postoji i uvjet na jakost polja. Naime, zbog velikog magnetskog momenta (primjerice $\mu \sim 10^3 \mu_B$) pri visokim poljima (primjerice $\mu_0 H = 1\text{T}$) nije ostvarena linearost magnetizacije s poljem što je preduvjet za Curievo ponašanje. Za ilustraciju, uvjet $\mu B/kT \ll 1$ uz navedene veličine ostvaren je pri $T \gg 1000\text{K}$.

Uvjet $\mu B/kT \ll 1$ za naše nanočestice bakrova ferita nije ispunjen (nelinearost $M(H)$ vidi se na slikama 6.3), kao ni za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu (slika 6.18). To je razlog izostanka $M \propto 1/T$ ovisnosti u našim uzorcima. Osim toga, ni mjerene temperature nisu daleko iznad T_B te zbog raspodjele po veličinama magnetskog momenta i visinama bedema ne počinju pri nekoj temperaturi jednakobrzo fluktuirati sve jedinke pa je superpozicija vrlo složena. Također, ni Curie-Weissov zakon $M(T) = M_0 + C/(T - \theta)$ ne može opisati mjerjenja svih uzoraka u širem intervalu temperature, a dobiveni parametri ovise značajno o intervalu koji se uzima u prilagodbu.

Za Mn_{12} -acetat slika 7.3 pokazuje $M \propto 1/T$ ovisnost u relativno širokom temperaturnom intervalu, sve od T_B pa do $\sim 40\text{K}$. Odstupanje od Curieve ovisnosti iznad 40K u skladu je s prelaskom iz osnovnog stanja spina $S = 10$ u stanje nekog drugog spina, $S = 9$ i $S = 8$ kako predviđa proračun [Regnault 02], a ustanovljavaju mjerjenja magnetizacije [Caneschi 98] te neutronska raspršenja [Hennion 97]. $M \propto 1/T$ nastupa neposredno iznad T_B , što je



Slika 7.3: Ovisnost magnetizacije Mn₁₂-acetata o recipročnoj temperaturi pri polju od 0.1T. Linija predstavlja pravac prilagodbe.

posljedica toga da iznad T_B fluktuacija svih istovrsnih spinskih jedinki postaje brža od trajanja mjerena jedne točke, pa se mjeri magnetizacija ravnotežnog stanja.

Za Mn₁₂-formijat $M(T) = C/T$ donekle dobro opisuje mjereno u polju od 0.1T iznad 50K, iz čega se dobije magnetski moment po molekuli od približno $16\mu_B$. To se približno slaže s vrijednostima za Mn₁₂-acetat. No, pri nižim temperaturama razlike magnetskog ponašanja ta dva spoja su značajnije, a njihov mogući uzrok spomenut je u poglavlju 7.4.

Ovo je bilo potrebno istaknuti radi upozorenja da analiza preko linearne magnetske susceptibilnosti kod nas nije prikladna, jer se radi o superparamagnetskim nanomagnetima magnetskih momenata mnogo većih od Bohrova magnetona pa ne vrijedi izraz $\mu B \ll kT$. Ali ne samo kod njih, već i kod paramagnetskih kompleksa mjerenih u jakim poljima (reda 1T) treba se upustiti u egzaktan račun magnetizacije da bi se iz mjerena ispravno izračunalo željene parametre [Novosel 08].

7.2 Parametri histereze

Magnetske histereze možemo smatrati makroskopskom posljedicom mikroskopskih procesa. Njen najčešći uzrok u dosadašnjim magnetskim materijalima jest zapinjanje domenskih zidova [Blundell 01, Kittel 96]. Oblik petlji histereze može se u tom slučaju opisati koristeći pojmove slabijih i jačih središta zapinjanja domenskih zidova. No, zbog složenosti i mnogobrojnosti

mikroskopskih stanja, opis histereze ostaje na fenomenološkoj, a najčešće i na narativnoj razini. Osim kod amorfnih ili monokristalnih sustava, fenomenološki opis zadržao se i kod nanostrukturiranih materijala. Ovdje je razlog opet mnoštvo stanja. Računi s Monte-Carlo metodom daju petlje koje dosta dobro reproduciraju izmjerene histereze nanočestičnih uzoraka (primjerice [Xu 01]). Također i rješavanje magnetskih jednadžbi gibanja za magnetsko zrno daje rezultat donekle sličan mjerenu (primjerice [Spargo 04]). Histereza nanočestičnih uzoraka izračunata je vrlo vjerno uzimajući u obzir utjecaj magnetskog polja na aktivaciju dinamiku ukočenih magnetskih momenata u sustavu s raspodjelom po visinama bedema magnetske anizotropije [Mileković 06]¹. Prilagodbom te izračunate histereze na mjerenu dobivene su vrijednosti anizotropije i parametri raspodjele po volumenu nanočestica. Inače, mehanizam histereze u amorfnim heterogenim slitinama objasnili su Stoner i Wohlfarth na isti način [Stoner 48], ali bez uzimanja u obzir vremenske dinamike, to jest aktivacije, već samo utjecaj polja na poništavanje bedema anizotropije.

Osim reproduciranja petlji histereze važno je razumjeti ponašanje parametara histereze s promjenom temperature ili s promjenom nekih svojstava materijala i okoline. Stoga smo proučavali ovisnost koercitivnog polja H_c , polja irreverzibilnosti H_{irr} i remanentne magnetizacije M_r o temperaturi T .

Na slici 7.4 prikazana je ovisnost $\mu_0 H_c(T)$ za nanočestice $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, a na slici 7.5 za slitinu $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$.

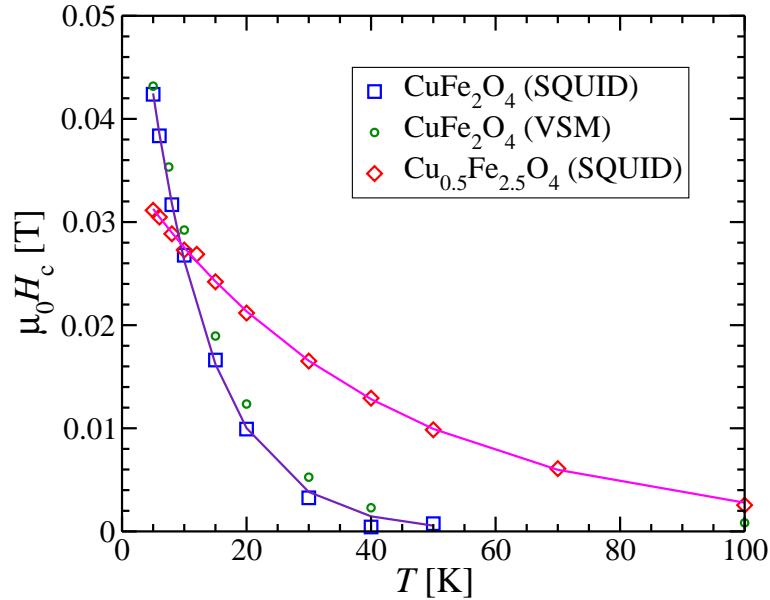
Koercitivna polja u ovisnosti o temperaturi određena u našim mjeranjima mogu se dobro opisati eksponencijalnom funkcijom

$$\mu_0 H_c(T) = \mu_0 H_{c0} \cdot e^{-\alpha T}, \quad (7.5)$$

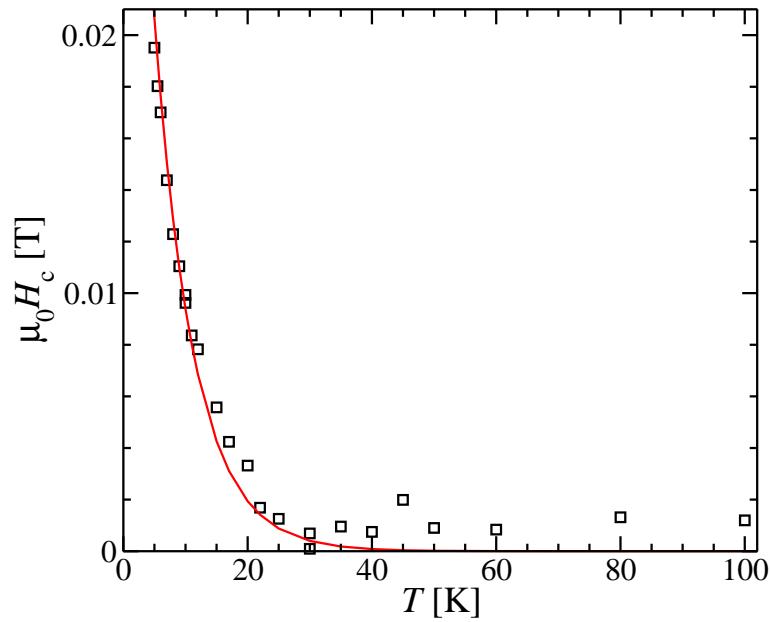
kako za nanočestice (slika 7.4), tako i za slitinu (slika 7.5), a vrijednosti parametara prikazani su u tablici 7.3 na stranici 94.

Prema Beanu i Livingstonu H_c bi kod ukočenih superparamagneta trebalo ovisiti o T preko kvadratnog korijena [Bean 59]. Primjenjeno magnetsko polje mijenja visinu bedema prema jednadžbi 7.2 pa pri određenom polju U postane toliko da unutar vremena karakterističnog za mjerjenje petlje histereze magnetizacija relaksira u ravnotežno stanje. To je ostvareno kad

¹Preliminarni rezultati.



Slika 7.4: Ovisnost koercitivnog polja o temperaturi za nanočestice s krivuljama prilagodbe.



Slika 7.5: Ovisnost koercitivnog polja o temperaturi za Hf₅₇Fe₄₃ s krivuljom prilagodbe.

je $U = \ln(\tau_{exp}/\tau_0)kT \approx 25kT$, čime definiramo koercitivno polje. Stoga bi ovisnost bila

$$\mu_0 H_c = \frac{2KV}{\mu} \left(1 - 5\sqrt{\frac{kT}{KV}} \right). \quad (7.6)$$

Kod nas ona nije ostvarena ni za čestice ni za slitinu jer jednadžba 7.6 je izvedena pod pretpostavkom da su volumeni svih čestica jednaki, to jest da su bedemi jednolični. U procesu sinteze to je teško ostvariti, iako se intenzivno traga za procesom koji bi proizveo

nanočestice što uže raspodjele po volumenu. Naš rezultat pokazuje da kod slitine također nisu ostvarene nakupina međusobno identičnog magnetskog momenta.

Eksponecijalna ovisnost koercitivnog polja o temperaturi uočena je u mnogim nanosstrukturniranim sustavima. Primjerice, u tankom sloju magnetskog garneta koercitivnost povezana s temperaturnom ovisnošću anizotropije idealno je opisana eksponencijalnom funkcijom [Vértesy 98]. Neuređeni magnet s kombinacijom rijetke zemlje i prijelaznog metala (u ovom slučaju FeSm) također pokazuje eksponencijalnu $\mu_0 H_c(T)$ ovisnost [Tejada 93]. U tom sustavu s jakim feromagnetskim međudjelovanjem izmjene i nasumičnom anizotropijom, atomski magnetski momenti kratkodosežno su jako korelirani, a na skali velikih duljina magnetizacija se kroz uzorak nasumično okreće. U takvom slučaju $\mu_0 H_c(T)$ je eksponencijalno za različite vrijednosti energije izmjene i anizotropije [Ribas 95]. Također, eksponencijalna ovisnost javlja se i u Fe-Zr amorfnom sustavu [Read 84], zatim i u amorfnoj slitini s rijetkim zemljama [Buschow 81]. Osim toga i simulacije pokazuju eksponencijalno ponašanje, kao što je u slučaju spinskih nakupina s nasumičnom anizotropijom gdje postoji i međudjelovanje izmjene s okolinom nakupine [Cresswell 90].

Podrijetlo $\mu_0 H_c(T) = \mu_0 H_{c0} \cdot e^{-\alpha T}$ ovisnosti većina navedene literature tumači time što koercitivno polje mjeri teškoću preokretanja sustava magnetskih nakupina (kod nas magnetskih momenata nanočestica i momenata magnetskih nakupina u slitini) preko raspodijeljenih energijskih bedema toplinskom aktivacijom. Tu ovisnost možemo razumjeti i polazeći od logaritamske ovisnosti temperature ukočivanja o primjenjenom polju koju smo uočili kod magnetskih nakupina i nanočestica (poglavlje 7.1), jer te ovisnosti su jedna drugoj inverzne jednadžbe. Kako ovisnost 7.6 slijedi iz 7.3, tako 7.4 povlači 7.5.

Naša vrijednost parametra α za $Hf_{57}Fe_{43}$ približno je jednaka polovici vrijednosti dobivene u modelu nasumične anizotropije [Ribas 95]. Ondje je u istraživanom intervalu omjera energije anizotropije i energije izmjene uočeno opadanje α s opadanjem međudjelovanja izmjene, tako da u skladu s navedenim naša vrijednost parametra α ekstrapolacijom ukazuje na zanemarivo međudjelovanje izmjene među nakupinama.

Vrlo detaljan opis koercitivnosti sustava jednodomenskih čestica uključuje utjecaje ukočenih momenata široke raspodjele po bedemima i superparamagnetskih momenata koji fluktuiraju na vremenskoj skali mjerena [Nunes 04]. Prema tim rezultatima, naše histereze upućuju na relativno široku raspodjelu magnetskih momenata po bedemima, kako kod $Hf_{57}Fe_{43}$, tako i kod $Cu_xFe_{3-x}O_4$.

Tablica 7.3: Parametri funkcije prilagodbe Ae^{-BT} na mjerena ovisnosti $\mu_0 H_c(T)$, $\mu_0 H_{irr}(T)$ i $M_r(T)$ za različite uzorke. $[A]=1T$ ili $1Am^2kg^{-1}$, $[B]=1K^{-1}$

	CuFe ₂ O ₄		Cu _{0.5} Fe _{2.5} O ₄		Hf ₅₇ Fe ₄₃	
	A	B	A	B	A	B
$\mu_0 H_c(T)$	0.0688	0.0963	0.0355	0.0255	0.0455	0.158
$\mu_0 H_{irr}(T)^{\text{vise}}$	3.93	0.149	0.564	0.0284	0.157	0.164
$\mu_0 H_{irr}(T)^{\text{nize}}$	1.42	0.145	0.351	0.0347		
$M_r(T)$	11.2	0.0777	14.1	0.0206	linearno	

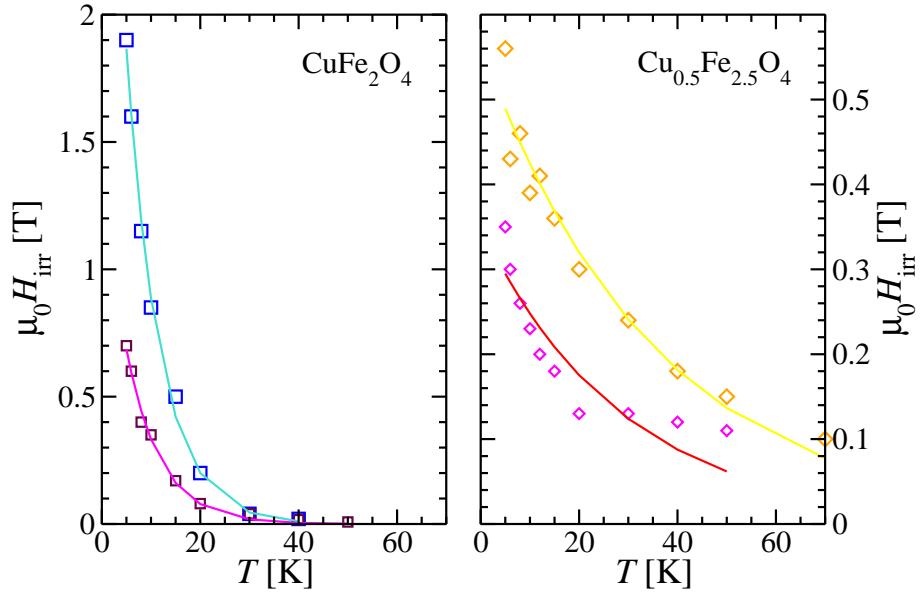
Koristeći potencijsku ovisnost koercitivnog polja o temperaturi predviđenu kod neuređenih spinova na površini nanočestica [Martínez 98] kao i kod nasumično okrenutih čestica u topoplinskom utjecaju [Garcia 98] nije moguće opisati naše mjerene podatke u mjerenom temperaturnom intervalu.

Sljedeći parametar histereze jest polje ireverzibilnosti H_{irr} koje definiramo kao polje iznad kojega petlja histereze postaje reverzibilna, a ispod njega je ireverzibilna. H_{irr} je ono polje pri kojem se gornja i donja grana petlje histereze spajaju.² Ovisnosti polja ireverzibilnosti $\mu_0 H_{irr}$ o temperaturi T prikazane su na slici 7.6 za Cu_xFe_{3-x}O₄ nanočestice i slici 7.7 za Hf₅₇Fe₄₃ slitinu.

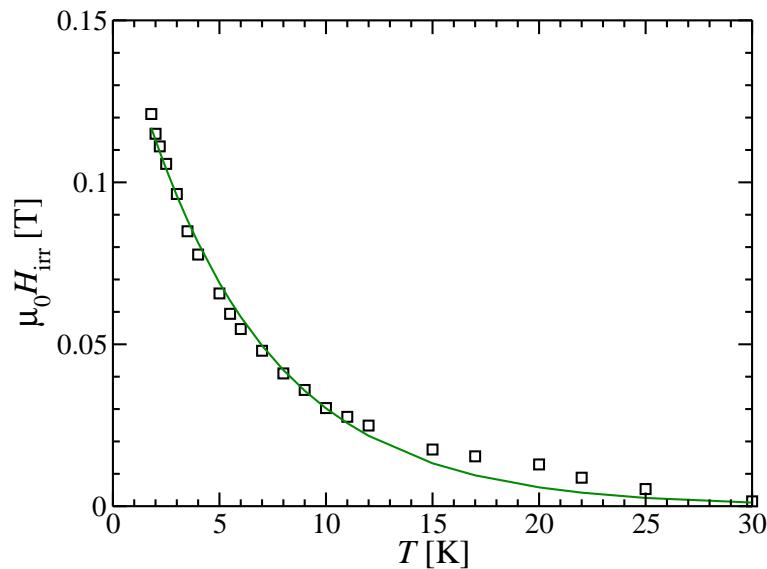
Za opis ovisnosti polja ireverzibilnosti o temperaturi opet koristimo eksponencijalnu funkciju $\mu_0 H_{irr}(T) = \mu_0 H_{irr0} \cdot e^{-\beta T}$, a parametri su također u tablici 7.3. Kod Hf₅₇Fe₄₃ eksponencijalni član je vrlo blizu onom za koercitivno polje. Ta bliskost znak je istog mehanizma histereze, s razlikom što se sad uz pomoć jačeg polja preskakuju viši potencijalni bedemi. U tankom sloju magnetskog garneta pronađena je također eksponencijalna ovisnost $H_{irr}(T)$ [Vértesy 98]. Odstupanje krivulje od podataka uočljivo je na slici 7.7 na temperaturama iznad 15K, a slično se javlja i kod koercitivnog polja na slici 7.5. To je objasnjivo prisustvom malenog udjela velikih nakupina [Marohnić 07], što rezultira vrlo uskim histerezama pri višim temperaturama koje postaju vidljive jer histereze od dominantnog dijela uzorka nestaju.

Izmjereni omjer $H_c/H_{irr} \approx 0.3$ za Hf₅₇Fe₄₃ u temperaturnom intervalu 2-20K te malo

² Ovo polje bili smo nazvali poljem anizotropije [Pajić 07]. No, prema mnogim autorima polje anizotropije je polje koje treba primijeniti da bi se uzorak magnetiziralo u smjeru osi teškog magnetiziranja. Te dvije definicije bi se, ovisno o sustavu, više ili manje razilazile. Stoga naziv polje ireverzibilnosti ne unosi zabunu u tom smjeru.



Slika 7.6: Ovisnost polja ireverzibilnosti o temperaturi za nanočestice s krivuljama prilagodbe. Sitniji simboli označuju niže polje, a krupniji više (vidjeti tekst).

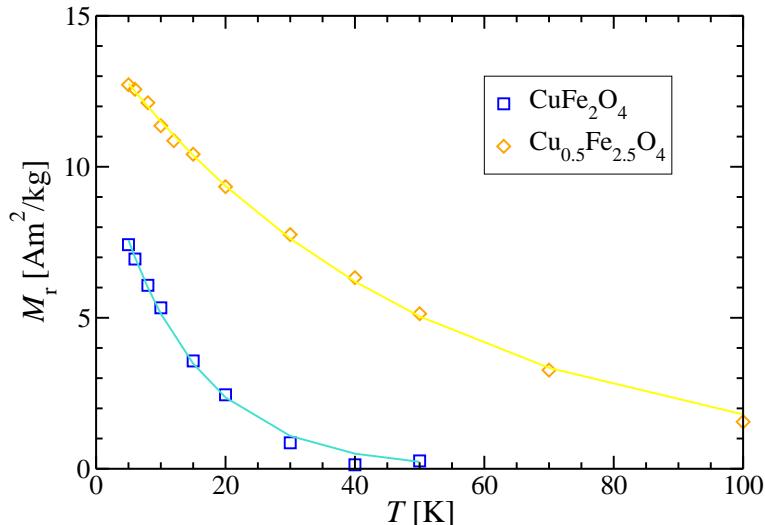


Slika 7.7: Ovisnost polja ireverzibilnosti o temperaturi za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ s krivuljom prilagodbe.

opadanje iznad 20K u skladu su sa vrijednostima dobivenim za sustav nasumično okrenutih jednodomenskih čestica relativno široke raspodjele po veličini [Chantrell 80].

Na slici 7.6 za polja ireverzibilnosti svake petlje histereze prikazane su po dvije vrijednosti: viša i niža. Viša vrijednost polja je očitana tamo gdje se gornja i donja grana histereze prestaju razlikovati, a niža tamo gdje bi se prema cijelovitom izgledu petlje moglo očekivati spajanje dviju grana. Razlikovanje tih dviju vrijednosti može se povezati s dodatnom irrever-

zibilnošću površinskog sloja nanočestica (poglavlje 7.8), dok kod $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ takvo razlikovanje nije uočeno. I viša i niža vrijednost opisive su eksponencijalnim padom s porastom temperature i to s međusobno bliskim eksponentima.

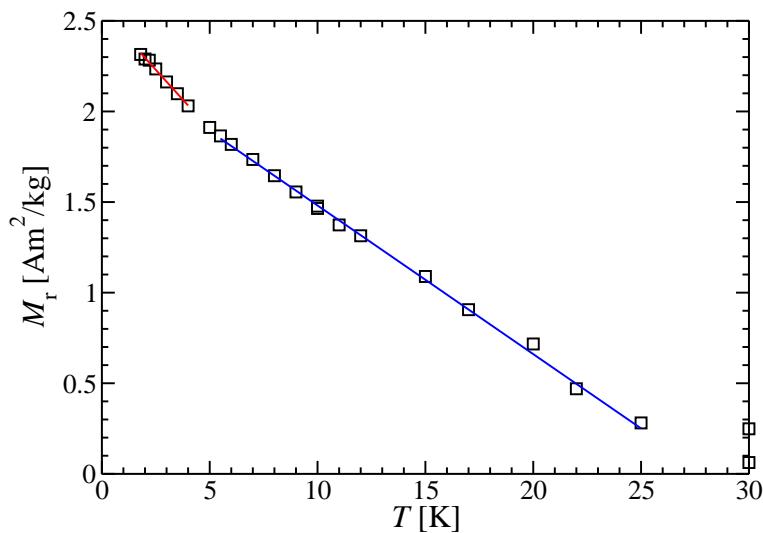


Slika 7.8: Ovisnost remanentne magnetizacije o temperaturi za nanočestice s krivuljama prilagodbe.

Iz petlji histereze dobije se i remanentna magnetizacija M_r . Ona se mijenja s temperaturom na način prikazan na slikama 7.8 kod nanočestica i 7.9 kod slitine. Vidimo da je ovisnost $M_r(T)$ eksponencijalna za $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestice i linearna za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu. Linearnost se ne slaže s ponašanjem u slitini s nasumičnom anizotropijom gdje je bila također uočena eksponencijalna ovisnost [Arnaudas 92]. Ali je zato linearna ovisnost dobivena u simulacijama magnetskih procesa u amorfnoj slitini gdje se javljaju magnetske nakupine nanometarskih veličina nasumično usmjerene anizotropije [Franco 04].

U našem mjerenu $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ uočena linearnost $M_r(T)$ različita je u dva temperaturna intervala. Ispod 5K promjena remanentne magnetizacije s temperaturom je $-0.132 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a za temperature 5-25K nagib pravca iznosi $-0.082 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, dok iznad 25K remanentna magnetizacija fluktuirala s malim vrijednostima. Blaži pad događa se za dulje trajanje mjerjenja histereze, što je uvjetovano eksperimentom, budući da je boravak ispod 4.2K (temperatura rashladnog tekućeg helija) bio moguć samo ograničeno vrijeme. Općenito, pamćenje magnetizacije koje je povezano s remanencijom kod ukočenih superparamagnetskih sustava traje dulje što je niža temperatura. Možemo stoga očekivati da sustav pamti povjesno uspostavljeno stanje intenzivnije u slučaju brže promjene polja, jer nema vremena da se unutar te

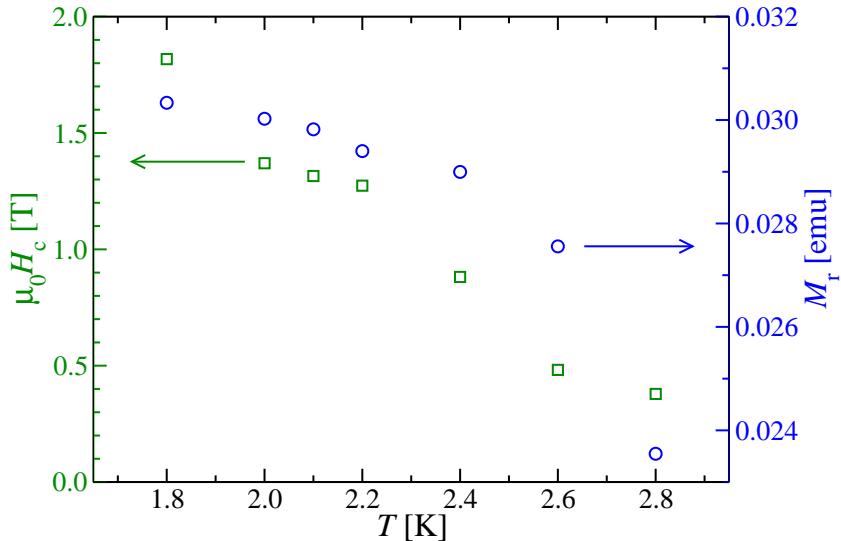
promjene što više približi ravnotežnom stanju. Obrnuto, za dovoljno spore promjene polja sustav može relaksirati bliže ravnotežnom stanju, to jest slabije pamtiti putem remanentne magnetizacije stanje tijekom mjerena petlje. Sveukupno, blaža promjena remanentne magnetizacije s temperaturom uočena je u slučaju kad je promjena polja pri mjerenu histereze sporija jer je tada i sama sposobnost pamćenja slabija. Ovo objašnjenje uklapa se u okvire dinamičke histereze čije je podrijetlo utjecaj vanjskoga polja na brzinu toplinske aktivacije magnetskih momenata preko bedema anizotropije.



Slika 7.9: Ovisnost remanentne magnetizacije o temperaturi za $Hf_{57}Fe_{43}$ s pravcima prilagodbe.

Magnetske histereze $CuFe_2O_4$ izmjerene su na VSM-u i različitim brzinama promjene polja, tako da mjerene traje od 4 minute do 30 minuta. Primjećuje se neznatno sužavanje petlji s povećanjem vremena mjerena nedovoljno za kvantitativnu analizu. Značajne promjene mogu se očekivati tek kad se vrijeme mjerena mijenja po dekadama, no pri duljim vremenima teško je na VSM-u održati stalnu temperaturu. Na SQUID magnetometru pak najbrže mjerene jedne petlje histereze traje satima pa je taj postupak neekonomično produljivati da traje danima. Stoga proučavanje dinamičkih svojstava histereze zahtijeva bržu mjernu tehniku, primjerice ac-susceptibilnost.

Ovisnost koercitivnog polja i remanentne magnetizacije o temperaturi za Mn_{12} -acetat prikazana je na slici 7.10. U obje te ovisnosti ne uočava se pravilnosti kakve smo primjerice imali u nanočesticama i slitini. Jedino što možemo reći jest da su obje monotono padajuće, što bi i trebalo biti ukoliko se radi o ukočenim superparamagnetima. Podaci ovise i o oda-



Slika 7.10: Ovisnost koercitivnog polja H_c i remanentne magnetizacije M_r o temperaturi za Mn_{12} -acetat.

branom mjerenu, uzorku, preciznosti njegova usmjerena duž polja, a i o brzini promjene polja.

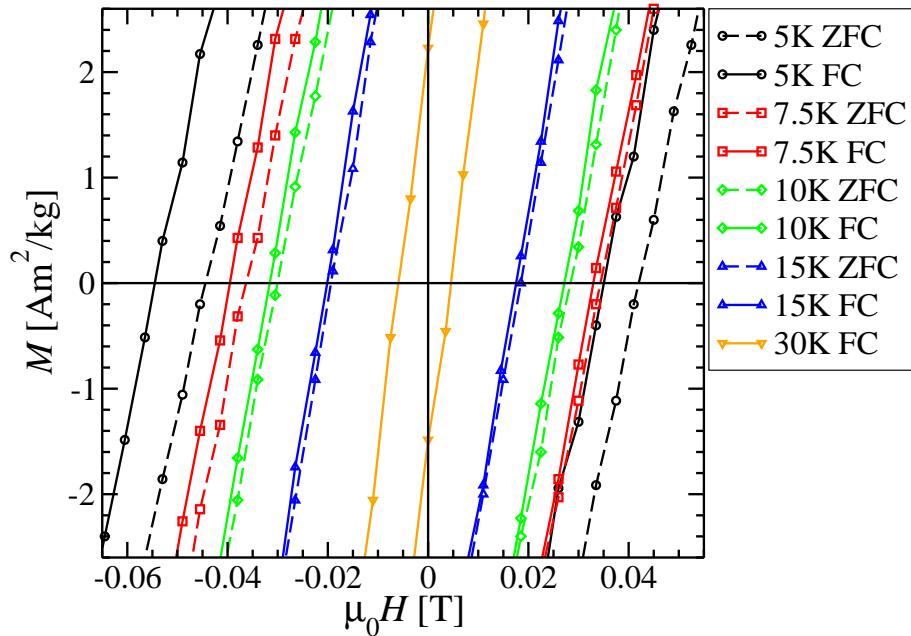
U sustavu identičnih jedinki pojavilo se složenije ponašanje nego kod složenijih istraživanih sustava. U skladu s poglavljima 3 i 7.9 možemo reći da je to posljedica kvantnog tuneliranja spina koji je dodatni mehanizam relaksacije uz klasičnu toplinsku aktivaciju. Zbog ispreplitanja ta dva procesa pri jednim temperaturama ostvare se povoljniji uvjeti za tuneliranje pri određenim poljima, a za neke druge temperature pri nekim drugim poljima. Kao što vidimo, dolazi do grupiranja točaka koercitivnog polja oko vrijednosti prvog rezonantnog polja na $0.45T$, a još vidljivije oko trećeg rezonantnog polja na $1.3T$. To je još jedan potpis kvantnog tuneliranja spina i u analizi ovog makroskopskog eksperimenta.

7.3 Pomaci magnetske histereze i izobličenje izmjene

Magnetske histereze mjerene su na VSM-u nakon dva različita poljno-temperaturna postupka. Jedan način mjerena je nakon hlađenja u primjenjenom magnetskem polju $\mu_0 H_{FC}$ na željenu temperaturu, čime se dobije FC histereza. Nakon hlađenja uzorka u odsustvu magnetskog polja dobije se ZFC histereza. Prije svakog mjerena uzorak je zagrijan iznad T_B .

Na slici 7.11 vidimo da su FC histereze pomaknute prema lijevo, to jest koercitivna polja s lijeve i desne strane međusobno su različita. Pomak histereze $CuFe_2O_4$ mjerene na VSM-u

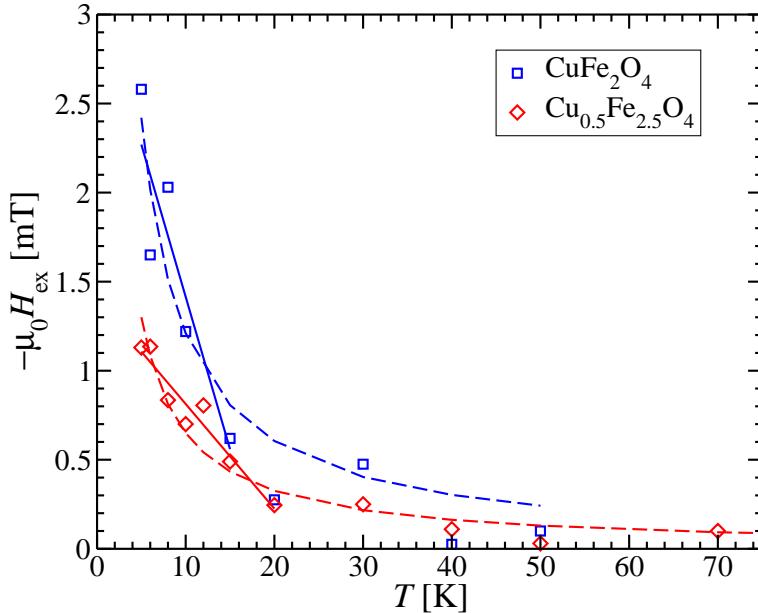
pri 4.2K iznosi 9mT. Taj pomak se smanjuje s povećanjem temperature i gotovo iščezava iznad 15K, gdje i FC histereze postaju centrirane. ZFC histereze su gotovo centrirane s obzirom na koordinatne osi pri bilo kojoj temperaturi mjerena.



Slika 7.11: Magnetske histereze CuFe_2O_4 pri raznim temperaturama mjerene na VSM-u nakon hlađenja bez polja (ZFC, isprekidane linije) i nakon hlađenja u polju (FC, pune linije).

Pomak histereze mjerene nakon hlađenja u magnetskom polju uočili su Meiklejohn i Bean [Meiklejohn 56]. Tu pojavu pripisali su novoj vrsti jednosmjerne anizotropije koja nastaje zbog međudjelovanja antiferomagnetskoga površinskog sloja kobaltnog oksida s feromagnetskim unutrašnjim dijelom čestica koralta. Zbog podrijetla međudjelovanja nju se naziva anizotropijom izmjene. Iznos polja za koje je histereza pomaknuta nazvan je pomakom izmjene (engl. exchange bias). U istoimenom preglednom članku Nogués pokazuje kako antiferomagnetski sloj uređen ispod odgovarajuće (Néelove) temperature djeluje svojim rubnim atomima na susjedne atome feromagnetskog sloja koji zbog toga cijeli dobiva preferirano usmjereno uređenog stanja [Nogués 99]. Ova pojava nije važna samo kod tankih slojeva, već je problematika od izrazite važnosti u magnetizmu raznih nanostruktura [Nogués 05]. Osim toga, pojava je važna i radi mogućnosti znatnog povišenja temperature ukočivanja, a time i pomicanja primjene ukočivanja sitnijih nanočestica prema višim temperaturama [Skumryev 03].

Stoga smo koristeći SQUID magnetometar³ izmjerili i analizirali pomake histereze pri različitim uvjetima. Slika 7.12 prikazuje temperaturnu ovisnost pomaka izmjene za oba uzorka nanočestica bakrova ferita.



Slika 7.12: Pomak histereze u ovisnosti o temperaturi za dva uzorka mjerena SQUID-magnetometrom. Puna linija predstavlja linearnu prilagodbu, a iscrtkana recipročnu.

Za oba uzorka $\mu_0 H_{ex}(T)$ monotono opada do neke temperature iznad koje fluktuiru po vrlo malenim vrijednostima. Izmjereni pomaci analizirani su na dva načina. Prvi je pomoću linearne ovisnosti $\mu_0 H_{ex}(T) = aT + b$ prikazane punom linijom, a drugi pomoću recipročne ovisnosti $\mu_0 H_{ex}(T) = A/T$ prikazane iscrtkanom linijom.

Sličan oblik linearne temperaturne ovisnosti pomaka izmjene uočen je i kod $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočestica gdje pomak pri 5K iznosi 130mT [Martínez 98]. I tamo je ovisnost analizirana kao linearna na nižim temperaturama, dok se na višim javljaju značajne relativne fluktuacije i sporo-trnući rep, kao i kod nas. Prilagodbom jednadžbe pravca na mjerene podatke dobili su odsječak na osi temperature od 25K [Martínez 98], koja je protumačena kao temperatura zamrzavanja površinskog sloja T_F ispod koje on djeluje svojim poljem na unutrašnjost čestice, dok iznad nje razuređen zbog toplinske energije sloj ne djeluje ni u kom posebnom smjeru. Kod nas primjena linearne ovisnosti na isti način daje T_F od $(18.2 \pm 0.6)\text{K}$ za CuFe_2O_4 te $(23.7 \pm 0.8)\text{K}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

³ Zbog veće pouzdanosti i stabilnosti temperature nego što smo mogli ostvariti na VSM magnetometru, te zbog toga što kod SQUID-a ne dolazi do nakupljanja signala s vremenom.

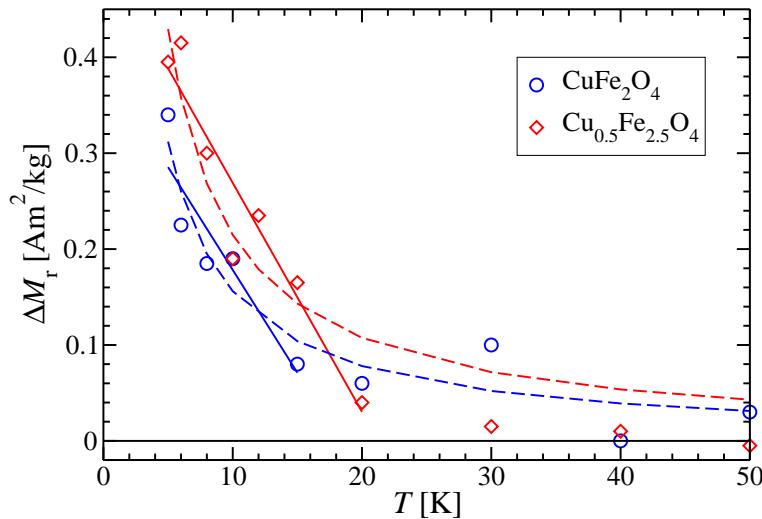
Na mogućnost recipročne ovisnosti ukazao nam je log-log graf $\mu_0 H_{ex}(T)$ ovisnosti kod kojega je nagib pravca za oba uzorka -1.1 ± 0.1 . Stoga prilagodba funkcije $\mu_0 H_{ex} = A/T$ daje $A = 12.1\text{mTK}$ za CuFe_2O_4 i $A = 6.5\text{mTK}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

Međutim, otvoreno je pitanje podrijetla tih ovisnosti. Linearna omogućuje definiranje temperature T_F ispod koje je sloj zamrznut, no nejasno je zašto bi polje koje stvara taj sloj tako raslo s padom temperature. Ako bi se radilo o magnetskom prijelazu, onda bi taj odnos vrijedio samo blizu ispod T_F , a iznad bi pomak morao nestati. A ako bi se radilo o zamrznutom neredu, onda pomak ne bi trebao rasti dodatnim sniženjem temperature jer je magnetizacija sloja zamrznuta. S druge strane, u slučaju recipročne ovisnosti ne može se govoriti o prijelazu ili zamrzavanju, već o kontinuiranoj promjeni. Tada bi međudjelovanje osim o temperaturi ovisilo i o polju, što je presloženo za analizu. Rješavanje ovih nejasnoća nema ni teorijsku potporu. Nedavno su urađeni prvi računi petlji histereze magnetskih nanočestica pretpostavljajući da postoje anizotropna uređena unutrašnjost i površinski sloj lokalno nasumične anizotropije [Eftaxias 07], koji se kvalitativno slažu s eksperimentima. Pokazuju da pomak izmjene opada s temperaturom, no nemaju takvu preciznost da mogu odgovoriti na ova pitanja. Kod dvoslojne antiferomagnetske-feromagnetske strukture izračunata ovisnost pomaka izmjene o temperaturi također je padajuća, i to brže od linearne i postaje vrlo malena već dosta ispod Néelove temperature [Hu 04]. Temperaturna ovisnost pomaka objašnjena je toplinskom aktivacijom među ravnotežnim stanjima antiferomagnetskih nakupina u sloju. Naša ovisnost liči na ondje izračunatu, iako je geometrija sustava potpuno različita. Na temelju te usporedbe možemo reći da u površinskom sloju nanočestica nastaju magnetske nakupine koje međudjeluju s unutrašnjošću te stvaraju pomak izmjene, a zbog njihove toplinske aktivacije taj utjecaj opada s povišenjem temperature. Takvo tumačenje dopunjava ono o pretpostavljenom spiskom staklu u površinskom sloju [Martínez 98], u kojem se uostalom također javljaju kratkodosežno korelirane zamrznute spinske strukture.

Konačne zaključke teško je tražiti proučavanjem našega sustava jer su pomaci izmjene maleni i potrebna je osjetljivija eksperimentalna aparatura. Naime, u korištenom supravodljivom magnetu rezidualno polje pri nazivnoj vrijednosti nula može biti nepredvidivo i do $\pm 0.3\text{mT}$, što izmjerene podatke iznad $\sim 10\text{K}$ čini prilično nepouzdanima.

Osim horizontalnog pomaka, primijećen je i vertikalni pomak petlji histereze. Njegova ovisnost o temperaturi prikazana je na slici 7.13. Prilagodba linearne ovisnosti daje odsječak na temperaturnoj osi od $(18.6 \pm 0.9)\text{K}$ za CuFe_2O_4 te $(21.3 \pm 0.8)\text{K}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Približno

iste vrijednosti temperatura prijelaza onima kod horizontalnog pomaka nagoviještaju da se radi o pojavi s istim uzrokom. Pomaci za histereze mjerene na 5K iznose $0.3\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za CuFe_2O_4 te $0.4\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. To je 4%, odnosno 2.4%, od pripadnih remanentnih magnetizacija. Mnogo veći pomaci od ovih naših uočeni su kod CoFe_2O_4 [Mumtaz 07].

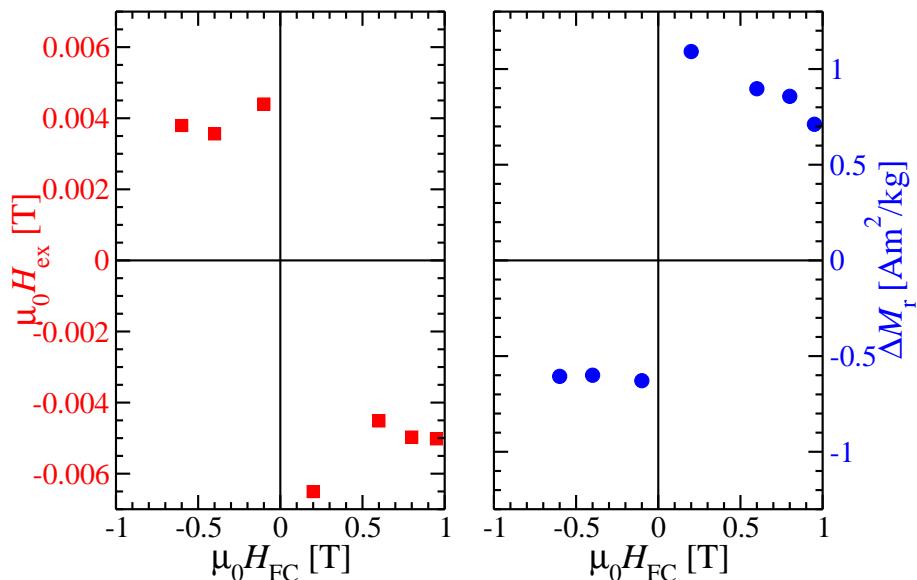


Slika 7.13: Pomak histereza duž osi magnetizacije u ovisnosti o temperaturi mjerenih SQUID-magnetometrom. Puna linija predstavlja linearnu prilagodbu, a iscrtkana recipročnu.

Na vertikalne pomake petlji histereze nije skretana tolika pažnja kao na horizontalne pomake. Međutim, oni također daju važan podatak o ovom složenom uređenju površine i unutrašnjosti. Vertikalni pomak koji se javlja zajedno s pomakom izmjene potječe od ne-kompenziranih spinova zapetih na plohi između različitih magnetskih područja [Mumtaz 07]. Pojava nije teorijski razrađena. Ipak, uz prepostavke da postoji svojevrsno uređivanje površine, to jest bolje rečeno zamrznuti nered površinskog sloja ispod temperature T_F , možemo očekivati da se taj doprinos magnetizacije superponira na doprinos unutrašnjosti čestice. Kad bi se radilo o poznatom uređenju, moglo bi se izračunati i debljinu sloja, no budući da se radi o neredu, ostajemo na kvalitativnoj razini.

Osim ovisnosti pomaka histereza o temperaturi, izmjerili smo i ovisnost pomaka o polju $\mu_0 H_{FC}$ u kojem je uzorak ohlađen na iste temperature (5K). Rezultat mjerjenja predstavljen na slici 7.14 pokazuje da pomak histereze u smjeru polja uglavnom ne ovisi o iznosu polja $\mu_0 H_{FC}$, kao ni pomak histereze u smjeru magnetizacije. To govori da je za uspostavljanje zamrznutog nereda pri hlađenju ispod T_F dovoljno i maleno polje koje definira preferirani smjer i uspostavi određeno stanje svojstveno tom dijelu sustava. Nakon zamrzavanja nereda

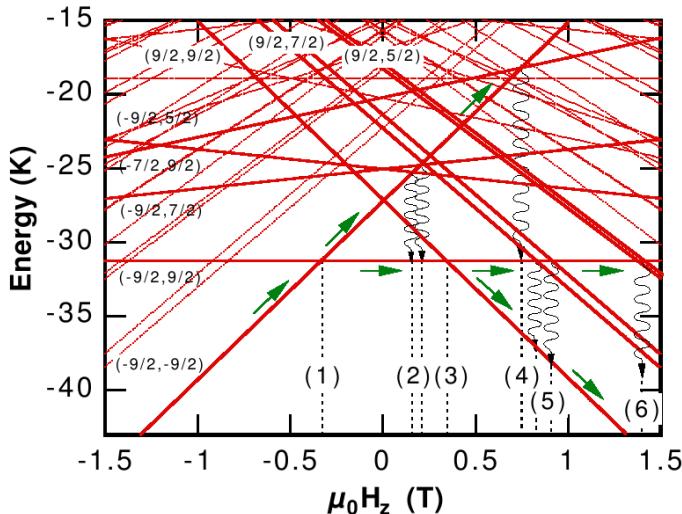
ni mnogo jače polje (1T, a neka mjerena su provedena i sa 5T) mu ne može promijeniti stanje. Simetričnost s obzirom na smjer polja pokazuje da zagrijavanjem iznad T_B sustav prestaje pamtiti postupke kojima je prije toga podvrgnut. U simulacijama je primijećeno malo smanjenje $\mu_0 H_{ex}$ pri vrlo malenim poljima hlađenja $\mu_0 H_{FC}$ [Eftaxias 07], što govori da hlađenje u mnogo manjem polju ne uredi površinski sloj do pripadne najveće vrijednosti magnetizacije.



Slika 7.14: Pomak histereza $CuFe_2O_4$ mjerena na VSM-u pri 5K u ovisnosti o polju $\mu_0 H_{FC}$ u kojem je uzorak ohlađen. Ljeva slika prikazuje pomak duž osi polja, a desna duž osi magnetizacije.

Još jedna pojava vezana uz izobličenje izmjene je i učinak treniranja (engl. training effect). Sastoji se u tome da se uzastopnim mjeranjem ciklusa histereze pomak izmjene smanjuje. To je pokazano i u izračunima petlji histereze [Vasilakaki 07]. Kod nas u mjeranjima to smanjenje pomaka nije primijećeno za prva tri ciklusa, no nije isključeno da se u dalnjim ciklusima ne bi mogli smanjivati. Doduše, smanjenje je karakteristično za sustave s velikim pomacima, to jest s velikim međudjelovanjem između unutrašnjosti i površinskog omotača, pa je kod nas s mnogo slabijim međudjelovanjem smanjenje već ionako malenih pomaka vjerojatno teško uočiti.

Mjerena magnetskih histereza Mn_{12} -acetata koja smo proveli nakon hlađenja u polju pokazuju da nema pomaka izmjene. To je u skladu sa strukturu spoja u kojoj se oko magnetske jezgre kompleksa nalaze organske ligandne skupine koje ne međudjeluju magnetski



Slika 7.15: Energije spinskih stanja Mn_4 -dimer pod utjecajem magnetskog polja [Wernsdorfer 04].

s jezgrom pa se pomak izmjene u prethodno opisanom smislu ne može niti očekivati.

Kod jednomolekulskega magneta pomak izmjene je inače itekako važna pojava. U Mn_4 supramolekulsom dimeru otvara se mogućnost podešavanja uvjeta za pospješivanje tuneliranja spina upravo preko "exchange bias" međudjelovanja [Wernsdorfer 02a]. Zbog međudjelovanja izmjene dva molekulska spina nastaju nova energijska stanja čije se Zeeman-rascijepljene linije preraspodijele drugačije te neki drugi prijelazi postaju mogući, kao što ilustrira slika 7.15. Primjerice, u navedenom dimeru nestaje mogućnost tuneliranja spina u odsustvu polja [Wernsdorfer 04] jer bi to bio dvostruki kvantni prijelaz malene vjerojatnosti. I više od toga, pokazana je koherentna superpozicija stanja dviju molekula u dimeru [Hill 03], što daje mogućnost korištenja supramolekulske kemije za podešavanje međudjelovanja izmjene u dizajniranju budućih kvantnih uređaja temeljenih na (jedno)molekulskim magnetima.

Utjecaj polja hlađenja na petlje histereze istraživali smo i u slitini $Hf_{57}Fe_{43}$ za različita maksimalna polja i različita polja hlađenja. Pomaci petlji histereze nisu primjetni ni pri najnižim temperaturama (2K). Dodatna potvrda tomu je mjerjenje svake pojedinačne točke petlje histereze posebno nakon hlađenja u polju. Te se točke preklapaju s točkama petlje mjerene u jednom navratu. Stoga sa sigurnošću možemo reći da nema zamjetnog međudjelovanja izmjene u ovom amorfnom sustavu. Jedno od mogućih objašnjenja izostanka pomaka je da su magnetske nakupine manje od kritične veličine koja je potrebna za uspostavu pomaka izmjene [Dobrynin 05]. A ako to nije slučaj, budući da ima nakupina promjera i do 7.5nm (vidjeti poglavljje 7.7) koje su veće od tih kritičnih, možemo konstruirati sljedeće objašnjenje.

Magnetske nakupine su unutar sebe magnetski uređene i okružene paramagnetskom okolinom matrice. Takva okolina ne proizvodi stalno magnetsko polje koje bi djelovalo na nakupine, niti na koji drugi način uređuje nakupine. Na rubovima nakupina nema nekog posebno drugačijeg uređenja od unutrašnjeg jer bi ono proizvodilo pomake. U slučaju kad je matrica uređena primjerice antiferomagnetski, međudjelovanje izmjene znatno mijenja temperaturu ukočivanja i ponašanje slitine [Skumryev 03]. Stoga uočeno ponašanje kod $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ ide u prilog tvrdnji da su nakupine magnetske, a ne strukturne/kemijske. Isto uostalom pokazuje i elementarno strukturno istraživanje slitine.

Pomak izmjene relativno je detaljno proučen, kao što je već navedeno [Nogués 99, Nogués 05], posebno za tanke ravne slojeve. Energija izmjene E_{ex} povezana je s poljem pomaka histereze B_{ex} :

$$E_{ex} = B_{ex} M_s V_{FM}, \quad (7.7)$$

gdje je M_s magnetizacija zasićenja fero- (feri-) magnetskog dijela, a V_{FM} njegov volumen. U geometriji tankog sloja prikladnija veličina je površinska gustoća energije izmjene

$$E_{A,ex} = B_{ex} M_s d_{FM}, \quad (7.8)$$

gdje je d_{FM} debljina fero- (feri-) magnetskog sloja. Pri razmatranju te pojave u nanočesticama, redovito se koriste iste formule, pa tako ispada da je energija vezanja fero- (feri-) magnetski uređene jezgre s drugačije (ne)uređenim omotačem dana jednadžbom 7.7. U njoj se uzima za V_{FM} volumen jezgre, što je najčešće približno kao i volumen čestice. Za M_s umjesto nepoznate magnetizacije jezgre obično se uzima magnetizacija zasićenja uzorka, što je i kod nas opravdano jer se pokazalo da omotač doprinosi malenom magnetizacijom.

U tablici 7.4 prikazani su pomak izmjene, temperatura uspostave pomaka izmjene i energija izmjene po jedinici površine kod CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nanočestica. Vidimo da su gustoće energije izmjene (izračunate po formuli 7.8) približno jednake pretpostavljajući jednakе volumene nanočestica u oba uzorka, što je u skladu s bliskošću dobivenih temperatura T_F . Razlog bliskosti temperature T_F u uzorcima CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nije poznat, a pogotovo njihova bliskost s tom temperaturom kod nanočestica Fe_3O_4 [Martínez 98].

Takav račun (po jednadžbi 7.8) nije potpuno opravdan jer je uveden za planarne sustave, a nanočestice su sferne. Ako se ponekad i može uzeti da je sloj omotača vrlo tanak u usporedbi s debljinom čestice, pa se izbliza i čini kao da je ravan sloj nanešen na ravnu plohu, pitanje je utječe li nova geometrija na drugačiju prirodu uređenja. Naime, savijanje plohe znači da

Tablica 7.4: Veličine povezane s pomakom izmjene kod nanočestica.

uzorak	CuFe_2O_4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$
$\mu_0 H_{ex}(5\text{K}) [\text{mT}]$	2.6	1.2
$T_F [\text{K}]$	18.2	23.7
$E_A(5\text{K}) [\text{Jmm}^{-2}]$	3	2

više nemamo mogućnost jednakog uređenja kakvo se događa u trodimenzionalnim sustavima. Također ni međudjelovanje izmjene ne može biti isto na svim stranama sfere, a time ni polje koje djeluje na jezgru nije homogeno. Možda je to i razlog da se umjesto uređene površine javlja neuređena kao što je primjerice spinsko staklo.

Pojava pomaka izmjene još uvijek donosi raznolike primjere i pitanja kao što je podrijetlo velikog vertikalnog pomaka u CoFe_2O_4 ([Mumtaz 07]) ili maleni pomaci izmjene uz veliko koercitivno polje u $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ nanočesticama ([Si 07]), zatim utjecaj sinteze i proizvodnje uzorka na anizotropiju ([Nogués 05]) i njenu suradnju s pomacima izmjene ([Skumryev 03]), kao i mnoga druga [Nogués 99]. Daljnje istraživanje treba nastaviti i poduprijeti spinski osjetljivom nanometarski razlučivom spektroskopijom, ali i dinamičkim magnetskim eksperimentima (ac susceptibilnost, feromagnetska rezonancija) jer treba povezati mnoge nepoznanice kao što su debljina površinskog sloja, njegovo uređenje te uređenje unutrašnjosti.

7.4 Spinsko staklo

U faznim dijagramima magnetsko/nemagnetskih binarnih slitina značajan prostor zauzima spinsko staklo. U toj magnetskoj fazi nasumično smješteni spinovi međudjeluju različitim jakostima. Rezultat je zamrzavanje spinova ispod temperature prelaska T_g u jednu od mnogih mogućih konfiguracija osnovnog stanja. Nužan preduvjet je nered, a posljedice su bogata i složena stanja te zanimljiva magnetska dinamika [Mydosh 93]. Ponašanje spinskog stakla ima nekih sličnosti s procesima u superparamagnetskim anizotropnim sustavima. Primjerice, zamrzavanje spinova u spiskom staklu i ukočivanje superparamagnetskih momenata dovode do sličnih razdvajanja ZFC i FC krivulja. Razrješavanje nekih dvojbi oko mogućnosti pojave spinskog stakla i u našim sustavima bila nam je motivacija za dodatne eksperimente i analize.

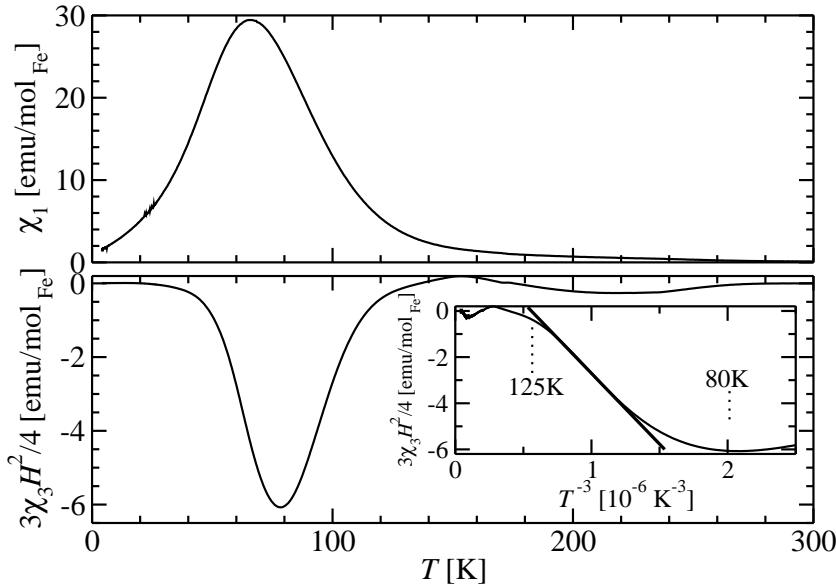
Moguće postojanje spinskog stakla u amorfnom Hf-Fe sustavu nije detaljno istraženo, tj. pronalaze se samo dijagrami koji razdvajaju magnetsku od nemagnetske faze, kao što je

rečeno u poglavlju 4.3. U kristaličnom Au-Fe sustavu provedena su detaljnija istraživanja i konstruiran je bogatiji magnetski fazni dijagram [Coles 78]. Tamo je spinsko staklo uočeno za koncentracije željeza ispod 10-ak atomskih postotaka i pri temperaturama ispod $\sim 30\text{K}$. A na višim koncentracijama uz dominantno feromagnetsko uređenje ustanovljeno je pri nižim temperaturama i postojanje nakupinskog stakla (engl. cluster glass).

Naše ZFC krivulje prikazane na slici 6.17 imaju širok maksimum, što nije uobičajeno u spinskim staklima [Mydosh 93], ali jest u sustavu nanočestica raspodijeljenih po veličini [Chudnovsky 98]. FC krivulje s iste slike ispod T_B nisu zaravnate, već opadanjem temperaturu i dalje rastu, što znači da sustav još poravnava svoje jedinke u smjeru polja. Dakle, nema zamrzavanja karakterističnog za spinska stakla koje je popraćeno konstantnom magnetizacijom ispod temperature zamrzavanja [Mydosh 93]. Pored toga, krivulje histereze pokazuju svoje sužavanje s porastom temperature u skladu s toplinskom aktivacijom ukočenih magnetskih momenata. Tako se kod nas uočeno magnetsko ponašanje u $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ teško može spojiti s postojanjem spinskog stakla.

No, sama statička mjerena magnetizacija nisu dovoljna za sigurnost tvrdnje da $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ nije spinsko staklo pri istraživanim temperaturama i poljima. Provedena su i mjerena ac susceptibilnosti, što je važna tehnika u istraživanju sustava koji pokazuju superparamagnetsko i staklasto ponašanje. Doduše, obje vrste sustava pokazuju slične odzive u prvom (linearnom) harmoniku. No, posebno se je korisnim u razlikovanju staklastog od superparamagnetskog ponašanja pokazalo mjerjenje trećeg (prvog nelinearnog) harmonika susceptibilnosti [Bitoh 93].

Na slici 7.16 prikazana je u gornjem dijelu temperaturna ovisnost linearne susceptibilnosti $\chi_1(T)$, a u donjem nelinearne $\chi_3(T)$. Gornja pokazuje zaobljen maksimum oko 66K te monotono opadanje na višim temperaturama, dok donja pokazuje minimum oko 79K i nulu ispod 20K te iznad 300K . Kod spinskih stakala teorijski je predviđeno [Fujiki 81] i eksperimentalno uočeno [Bajpai 91, Bitoh 93] divergiranje trećeg harmonika ac susceptibilnosti na temperaturi prijelaza. Nasuprot tomu, kod superparamagnetskih sustava nema divergencije, već je ovisnost iznad T_B dana s $\chi_3 \propto T^{-3}$ [Bajpai 00, Bitoh 93], što je neposredna posljedica ukočivanja superparamagneta [Wohlfarth 79]. Ovisnost $\chi_3(T^{-3})$ prikazana je u umetku slike 7.16, s dobro uočljivom proporcionalnosti u intervalu širine barem 10K iznad T_B . Relativna uskoća tog intervala može biti uzrokovana nejednakim magnetskim momentima i nejednakim bedemima u sustavu, pa se karakteristično ponašanje počinje uočavati za različite jedinke pri



Slika 7.16: Ovisnost magnetske ac susceptibilnosti slitine $Hf_{57}Fe_{43}$ o temperaturi. Gore je prikazana linearna susceptibilnost χ_1 , dolje normirani prvi red nelinearne susceptibilnosti $3\chi_3 H^2/4$, a u umetku ovisnost te veličine o T^{-3} [Pajić 07].

različitim temperaturama.

Plitak i širok minimum u χ_3 oko 220K, koji se ne uočava u χ_1 niti u statičkim mjerjenjima, možda je posljedica vrlo malog udjela velikih nakupina ili takozvane feromagnetske nečistoće [Marohnić 07]. Možda su one uzrok netrnjenja koercitivnog polja pri višim temperaturama (iznad 100K, vidjeti sliku 7.6). Prepostavljamo da to ne utječe na rezultate koji se tiču nanometarskih nakupina.

Zajedno sa statičkim magnetskim svojstvima, ac susceptibilnost je prevagujući argument za isključenje spinskoga stakla i potvrdu superparamagnetskih nakupina u slitini $Hf_{57}Fe_{43}$.

Prikazane $M(H)$ ovisnosti na slici 6.18 bile su izmjerene svaka pri stalnoj temperaturi u jednom potezu. Mjerena smo obavili i tako da je svaka točka izmjerena nakon hlađenja sa sobne temperature na 5K. Poklapanje tih točaka s krivuljom izmjerrenom u jednom potezu pri stalnoj temperaturi 5K pokazuje da u oba slučaja mjerimo ravnotežnu $M(H)$ krivulju, što također ne ide u prilog spinskome staklu. I obrnuto, mjerenoje $M(T)$ ovisnosti pri 0.1T poklapa se s točkama očitanim iz petlji histereze pri polju 0.1T, kako se vidi na slici 6.17.

Osim toga, učinci pamćenja isprobani su i na sljedeći način. Izmjerena je puna petlja histereze, zatim je mjerenoje vršeno smanjujući polje do oko polovice H_{irr} u negativnom smjeru, te potom vraćajući nazad prema pozitivnom maksimalnom polju. Takav postupak proveden

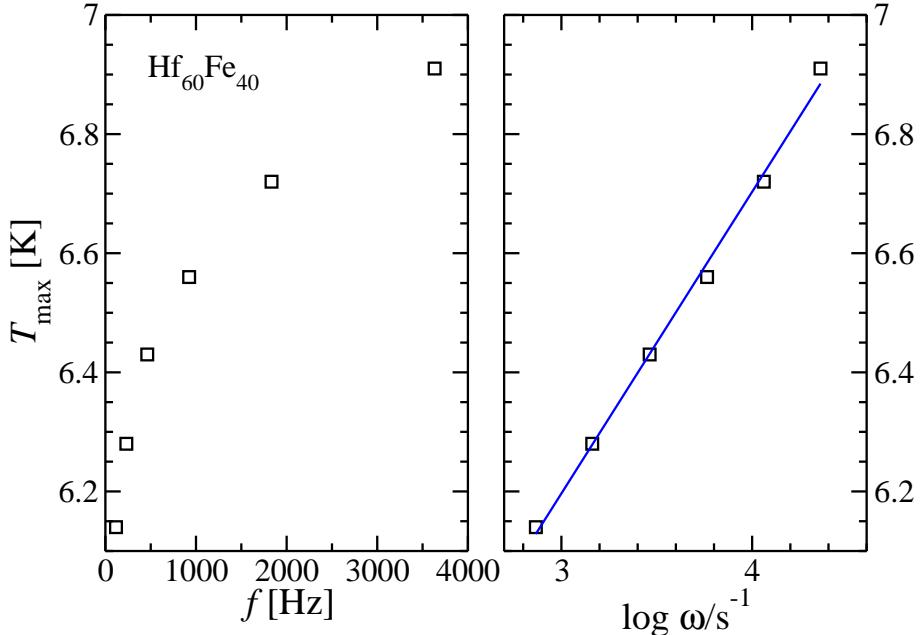
na spinskom staklu, i simulacijom i eksperimentom, dao je savijanje petlje histereze na onom polju na pozitivnoj strani do kojeg se je prethodno došlo s negativne strane [Katzgraber 02]. To je povezano s makroskopskim brojem frustriranih nakupina u okvirima spinskog stakla. Kod nas na $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ takvog savijanja nema. Jednaka mjerena provedena i na CuFe_2O_4 nanočesticama također pokazuju da nema savijanja.

Naša istraživanja $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ daju i novi uvid u sličan i više istražen Zr-Fe sustav [Read 84, Unruh 84]. Slitine ispod kritične koncentracije željeza ne moraju biti spinska stakla, već se mnoga uočena svojstva mogu pripisati i superparamagnetskim nakupinama. Spinsko staklo uglavnom se javlja u magnetski rijetkim Au-Fe, Zr-Fe i sličnim sustavima te bi više pažnje trebalo posvetiti proučavanju magnetske dinamike u njima.

Kod $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica situacija oko (ne)postojanja spinskog stakla nije toliko jasna. Memorijski učinci ispitani su kao i kod slitine te nisu uočene pojave karakteristične za spinsko staklo. Široki maksimum na ZFC krivuljama prikazanim na slikama 6.1 također nije karakterističan za spinsko staklo. No, malene razlike ZFC i FC krivulja koje opstaju i pri jakim magnetskim poljima govore da postoji komponenta malenog udjela koja se ne ponaša superparamagnetski. Na isto upućuje i maleno razdvajanje dviju grana histereze čak i iznad višeg polja ireverzibilnosti.

U poglavlju 7.3 već je bilo riječi o postojanju dvije komponente u magnetskoj strukturi čestice: jedne vezane uz uređenu unutrašnjost čestica i druge uz u(ne)ređenje površinskog sloja. Njihovo postojanje uočeno je preko pomaka izmjene, koji je rezultat međudjelovanja unutrašnjosti s površinskim slojem. Budući da je teško očekivati uređenje geometrije površine nanočestice, pretpostavlja se da je ona zapravo neuređena, to jest neuređena poput spinskog stakla. To potvrđuju i brojni eksperimentalni rezultati [Kodama 96, Martínez 98, Zysler 04].

Još jedan test za identificiranje spinskog stakla jest mjerjenje temperature maksimuma linearne realne magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o frekvenciji pobudnog polja. Pomicanje temperature ukočivanja superparamagnetskog sustava s frekvencijom bilo je obrazloženo u poglavlju 3.1. Mjerjenje je za sada obavljeno samo na uzorku $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$, a rezultati su prikazani na slici 7.17. Ovisnost ac susceptibilnosti o temperaturi mjerena je pobudnim poljem od 0.2mT , a slika prikazuje temperaturu T_{max} pri kojoj je postignut maksimum realnog dijela linearne susceptibilnosti pri različitim frekvencijama f pobudnog polja [Marohnić 07]. Ovisnost T_{max} o logaritmu kutne frekvencije $\omega = 2\pi f$ je linearna, a relativna promjena temperature maksimuma po dekadi frekvencije služi kao kriterij razlučivanja između super-

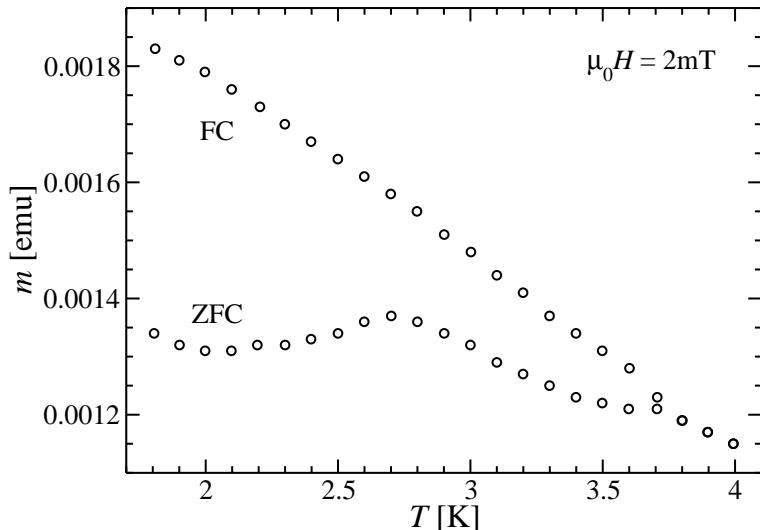


Slika 7.17: Ovisnost položaja maksimuma temperaturne ovisnosti linearne realne magnetske ac susceptibilnosti slitine $Hf_{60}Fe_{40}$ o frekvenciji pobudnog polja.

paramagnetskog ponašanja i spinskog stakla [Mydosh 93]. Kod nas je $\frac{\Delta T_{max}}{T_{max} \Delta \log \omega} \approx 0.08$. To je nešto ispod superparamagnetske vrijednosti, no dovoljno iznad one za spinsko staklo [Mydosh 93]. Taj kriterij je korišten i za utvrđivanje superparamagnetskog ponašanja rutenokuprata [Živković 07].

Jedini način kako se i Mn_{12} -acetat smješta u okvire spinskog stakla, budući da za to nema ni strukturnih ni magnetskih razloga kod monokristala, jesu tanki slojevi načinjeni laserskim nanošenjem molekula na podlogu. Magnetska mjerena putem dodatnih maksimuma na ZFC krivulji upućuju na još jednu komponentu pored ukočenih spinova molekula [Means 04]. To može biti komponenta spinskog stakla, obrazložena proizvedenim neredom na tankom sloju te uvedenim međudjelovanjem zbog odstranjivanja dijela acetatnih skupina, a sve ovo dodatno je potvrđeno i spektrometrijom fotoelektrona. Prije toga uočene su vrlo uske histereze takvog sloja, što je obrazloženo drugačijom spinskom dinamikom u promijenjenom okruženju [Clemente-León 99] i na zlatnoj podlozi [Phark 07].

Ponašanje Mn_{12} -formijata ide upravo putem pojavljivanja još jedne komponente. Ona se uočava kao dodatni maksimum na ZFC krivulji, kako je vidljivo na slici 7.18. Budući da su formijatne skupine mnogo manje od acetatnih, to su magnetske jezgre međusobno bliže, pa je moguće i njihovo međudjelovanje. Sinteza nije laka, a postoje i sumnje da se monokristali



Slika 7.18: Ovisnost magnetskog momenta Mn_{12} -formijata o temperaturi nakon hlađenja bez polja (ZFC) i hlađenja u polju (FC).

ne mogu ni proizvesti, što upućuje na strukturni nered. Osim toga, ovisnost na slici 7.18 pomalo ovisi i o načinu pripreme uzorka za magnetsko mjerjenje (drobljenje, stavljanje u toluen, želatinu ili dvokomponentno ljepilo, sa ili bez usmjeravanja u jakom polju). Histereza dobivenog spoja jako podsjeća na onu od Mn_{12} -acetata nakon izbijanja acetatnih skupina i nanošenja na površinu [Means 04]. Sve to ide u prilog razvoju magnetskog nereda, no potrebna su daljnja istraživanja.

7.5 Brzina relaksacije

7.5.1 Relaksacijsko vrijeme

Relaksacija magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata je eksponencijalna u vremenu, kako smo vidjeli u poglavlju 6.2.3. Stoga je pogodna veličina za iskazivanje brzine relaksacije magnetizacije relaksacijsko vrijeme τ . To je posljedica jednakih bedema kod svih spinskih jedinki koje su međusobno nezavisne, jer samo u tom slučaju vrijedi da je broj spinova koji promijene svoju projekciju u kratkom vremenskom intervalu proporcionalan broju spinova koji je još nisu promijenili. Pri temperaturi 3K relaksacijsko vrijeme je reda 10 minuta, pa je oko te temperature i malo ispod nje vremenska dinamika baš pogodna za makroskopska mjerenja na raspoloživoj aparaturi. Mn_{12} -acetat je slučajno takav da se pri tim temperaturama istovremeno mogu uočiti na istim vremenskim skalama i posljedice tuneliranja spina, što je

vrlo sretna okolnost. Rezultati mjerena relaksacijskih vremena izloženi su u poglavlju 7.9, posebno slike 7.28 i 7.30.

7.5.2 Magnetska viskoznost

Relaksacija magnetizacije naših nanočestičnih uzoraka i slitine nije eksponencijalna ni pri kojoj mjerenoj temperaturi. Stoga ne možemo koristiti pojam brzine relaksacije (ili relaksacijskog vremena) uveden kod jednomolekulskog magneta. No, zato je uočena drugačija pravilnost, a to su logaritamske relaksacije (prikazano na slikama 6.7, 6.8 i 6.22). Nagibi tih pravaca nazivaju se magnetska viskoznost, a matematički precizniji naziv bio bi brzina logaritamske relaksacije.⁴ Magnetsku viskoznost može se definirati na razne načine, a veličine koje ulaze u njen opis su temperatura, gustoća energije anizotropije, magnetizacija zasićenja, te još funkcije skaliranja polja i temperature [Wohlfarth 84].

Zbog logaritamske $M(t)$ ovisnosti analizu relaksacije obavljamo pretpostavljajući ovisnost

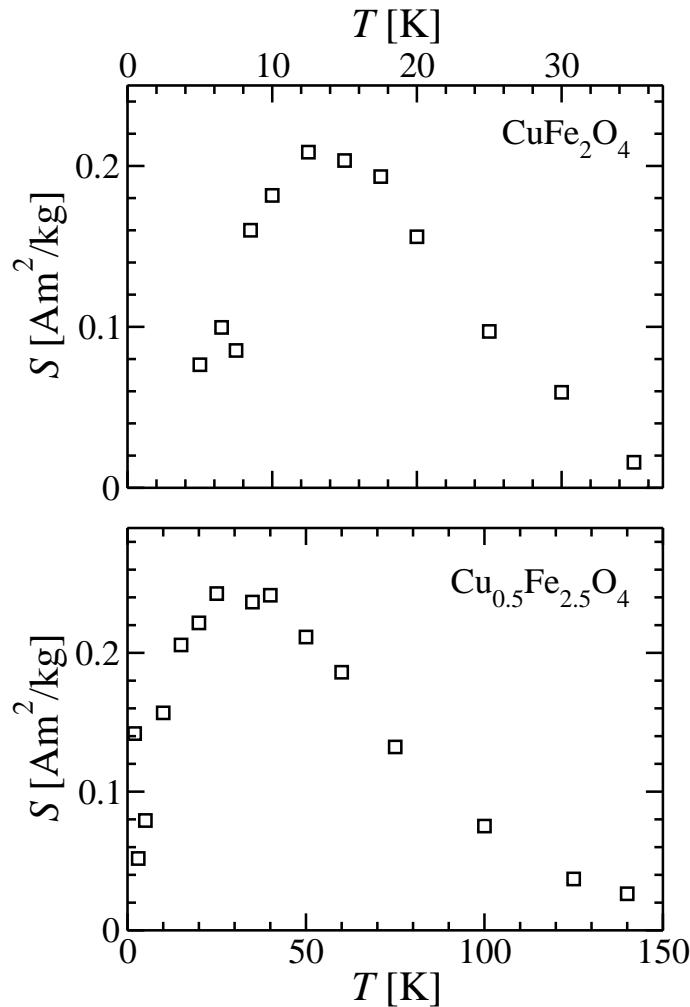
$$M(t) = M_0 - S \cdot \ln(t - t_0), \quad (7.9)$$

gdje je S magnetska viskoznost, M_0 početna magnetizacija ili takozvana kritična vrijednost magnetizacije⁵ od koje je sustav počeo sporo relaksirati nakon brze neuhvatljive etape, a t_0 ima značenje trenutka od kojeg je počela spora logaritamska relaksacija. Funkcija 7.9 se potpuno prilagođava na podatke mjerene pri svim temperaturama. Parametar t_0 kod nanočestica uglavnom je između -40s i -60s, a kod slitine između -50s i -200s. To vrijeme je trenutak prije početka mjerena i negdje između početka i kraja nabijanja supravodljivog magneta, što je u skladu s brzim dolaskom do kritične magnetizacije i sporom relaksacijom nakon toga.

Ovisnost magnetske viskoznosti o temperaturi za nanočestice prikazana je na slici 7.19, a za slitinu na slici 7.20. Oba sustava pokazuju međusobno slično ponašanje. S s povećanjem T najprije raste, što znači da se povećanjem temperature unutar jednakog vremena mjerena magnetizacija sve više mijenja, to jest sve je veći udio magnetskih jedinki koje preokrenu svoj magnetski moment unutar vremena promatranja. Nakon postignutog maksimuma, S dalje

⁴ Naziv magnetska viskoznost zadržao se iz povijesnih razloga kad je proučavano ponašanje magnetskih čestica u tekućini (ferofluidi) i okretanje njihove magnetizacije u ovisnosti o vanjskim uvjetima.

⁵ Naziv kritična vrijednost u skladu je s modelom logaritamske relaksacije predstavljenim u [Chudnovsky 98]. Uz naziv početna relaksacija moramo biti oprezni zbog divergiranja logaritma u nuli.



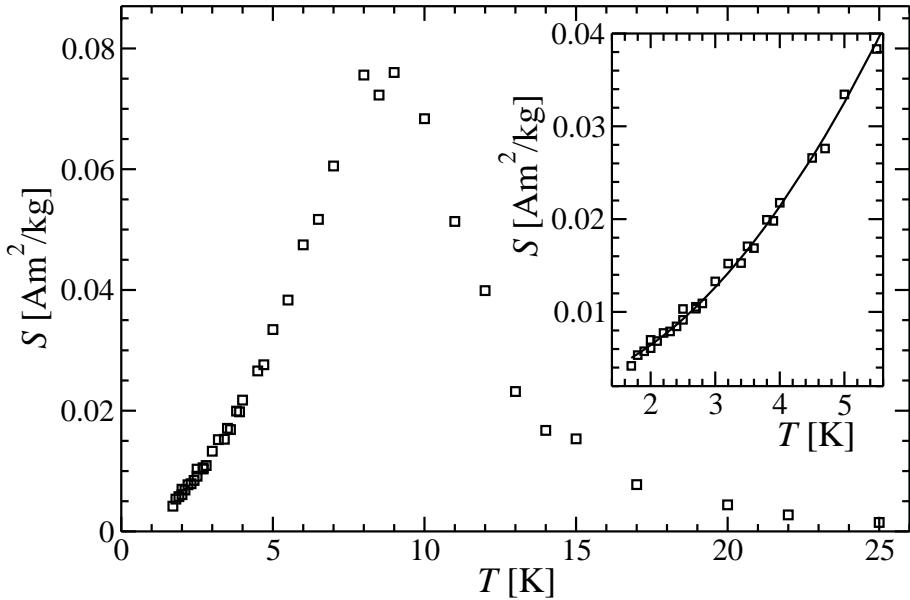
Slika 7.19: Ovisnost magnetske viskoznosti S o temperaturi T za nanočestice bakrova ferita.

opada s povećanjem T . To ne znači da se brzina relaksacije smanjuje, već da je preostao sve manji broj momenata koji još ostaju za preokrenuti se unutar vremena mjerena na danoj temperaturi.

S tim je tumačenjem u skladu i ponašanje parametra M_0 prikazano na slici 7.21.⁶ Povrastom temperature M_0 se sve više približava ravnotežnoj vrijednosti magnetizacije za dano polje, što pokazuje da je relaksaciji preostao sve manji i manji prostor kako se temperatura povećava prema T_B . Druge posebnosti na toj slici obrađuju se u poglavlju 7.6.

Interpretiranjem prikazanih $S(T)$ podataka u modelu toplinske aktivacije preko bedema anizotropije možemo steći i mikroskopsku sliku sustava. Logaritamska vremenska relaksacija magnetizacije nakon promjene magnetskog polja detaljno je izvedena u knjizi [Chudnovsky 98] promatrajući eksponencijalnu relaksaciju pojedinačnih čestica iz široke raspodjele po bede-

⁶ Za nanočestice oblik ovisnosti je sličan, a zbog manje detaljnosti ga izostavljamo iz prikaza.

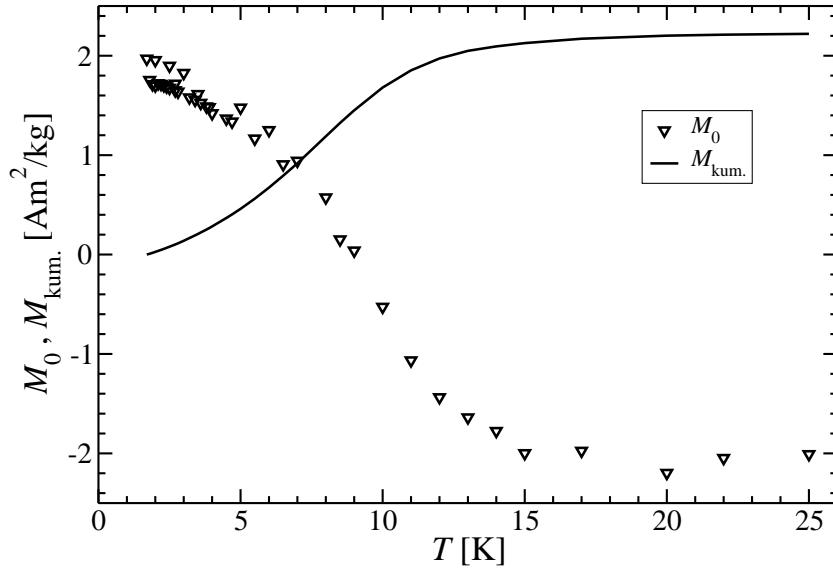


Slika 7.20: Temperaturna ovisnost magnetske viskoznosti $Hf_{57}Fe_{43}$ slitine. U umetku je povećani niskotemperaturni dio, gdje je ucrtana i krivulja prilagodbe (vidjeti str. 136).

mima. Ovde ćemo prikazati jedan malo drugačiji model da bismo obuhvatili i slitinu koja nije skup nanočestica. Prepostavlja se skup magnetskih jedinki koje posjeduju određeni magnetski moment u superparamagnetskom smislu i s pripadnim visinama bedema. Jedinke čiji je bedem U ispod kritične visine U_c relaksiraju u ravnotežno stanje određeno poljem (u našem slučaju $H < 0$) prije nego što mjerjenje i počne. Iz jednadžbe 2.17 slijedi

$$U_c = k \cdot T \cdot \ln \frac{t - t^*}{\tau_0}, \quad (7.10)$$

gdje je t^* trenutak unutar vremena nabijanja magneta. Magnetski momenti jedinki s $U > U_c$ su ukočeni u stanju određenom poljem prije hlađenja (u našem slučaju $H > 0$) te nakon hlađenja i promjene polja postupno mijenjaju svoj smjer prema novome ravnotežnom stanju. Prikladno je uvesti funkciju raspodjele $q(U)$ takvu da je $q(U)dU$ doprinos magnetizacije koja pripada magnetskim jedinkama s bedemima između U i $U + dU$. Iz svega rečenog proizlazi magnetizacija u trenutku t_0 kad se počinje mjeriti spora relaksacija $M(t_0) = - \int_0^{U_c(t_0)} q(U)dU + \int_{U_c(t_0)}^{\infty} q(U)dU$. $U_c(t_0)$ predstavlja najveću visinu bedema od onih koji su preskočeni do trenutka početka mjerjenja t_0 . Analogno tome, u trenutku t za vrijeme mjerjenja relaksacije je $M(t) = - \int_0^{U_c(t)} q(U)dU + \int_{U_c(t)}^{\infty} q(U)dU$. Dakle, do kasnijeg trenutka t neke dodatne jedinke su relaksirale prema novome ravnotežnom stanju negativne magnetizacije (prvi član je porastao, a drugi se smanjio). Zbog jake (eksponencijalne)



Slika 7.21: Temperaturna ovisnost početne magnetizacije M_0 za $Hf_{57}Fe_{43}$ slitinu. Linija predstavlja kumulativnu magnetizaciju $M_{kum.}$.

ovisnosti vremena relaksacije o visini bedema praktički je nemoguće dočekati relaksiranje značajnijeg dijela magnetizacije na stalnoj temperaturi, već se promatra samo promjena koju se eksperimentalno može čekati (nekoliko sati). Ako promatramo magnetizaciju od trenutka t_0 do trenutka t , proizlazi $M(t) - M(t_0) = -2 \int_{U_c(t_0)}^{U_c(t)} q(U)dU$. Zbog uskoće intervala (t_0, t) u usporedbi sa širinom vremenske skale koju pokrivaju sve prisutne visine bedema možemo uzeti $U_c(t) - U_c(t_0) \ll U_c(t)$, a također i $q(U) = q([U_c(t) + U_c(t_0)]/2) = q(\bar{U}_c)$. Stoga je

$$M(t) = M(t_0) - 2q(\bar{U}_c) \cdot (U_c(t) - U_c(t_0)). \quad (7.11)$$

Vrijeme je u izrazu 7.11 uključeno implicitno preko jednadžbe 7.10, pa uvrštavanjem dobijemo

$$M(t) = M(t_0) + 2 k T \cdot q(\bar{U}_c) \cdot \ln \frac{t_0 - t^*}{\tau_0} - 2 k T \cdot q(\bar{U}_c) \cdot \ln \frac{t - t^*}{\tau_0}. \quad (7.12)$$

Dobili smo time i teorijsko opravdanje za logaritamsku funkciju 7.9 prilagodbe na mjerene relaksacije. Radi smanjenja broja parametara pri postupku prilagodbe konstantu τ_0 iz logaritma smo grupirali s ostalim konstantama. Prema tom rezultatu čini se da je $S \propto T$, no i u q se unutar U_c nalazi implicitno temperatura, pa je ovisnost $S(T)$ složenija.

Takav pristup korišten je za relaksaciju u polju nula [St.Pierre 01], a ovdje smo ga proširili za opis relaksacije i u polju različitom od nule. Time ujedno treba biti oprezan pri interpretaciji visine bedema jer one sada ovise i o primijenjenom polju.

Inače, logaritam je funkcija koja divergira i od koje se može odabratij dijelove koji dobro opisuju različite ovisnosti. Također, omogućava smanjenje broja parametara, no tada nastaje problem jedinica. Urađene su slične analize i pomoću drugih funkcija, primjerice Besselove, za koju je pokazano da također dobro opisuje mjerenu relaksaciju [Aharoni 92]. Zbog spore relaksacije raspodijeljene po mnogim vremenskim dekadama moguće je koristiti usko područje mnogih funkcija. Unatoč prigovorima logaritamskoj funkciji [Aharoni 92], koristili smo je za kvantitativnu analizu jer se pokazala teorijski opravdanom i jer je već uspješno korištena na različitim sustavima (primjerice na sustavu s nasumičnom anizotropijom [Arnaudas 93], nanočesticama [Gorham 05] te mnogim drugim). Osim toga, ona uspješno pokriva barem dvije dekade varijable.

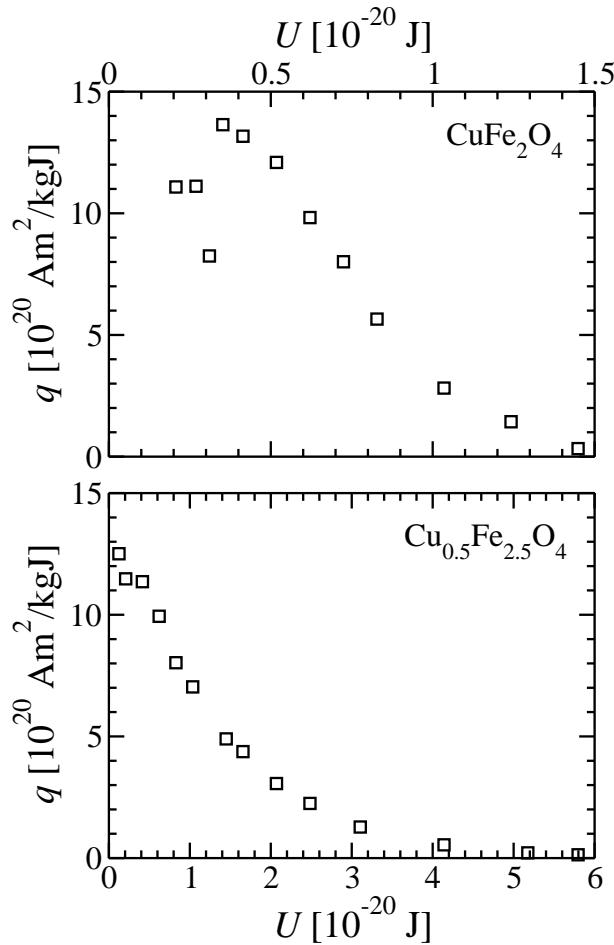
7.6 Raspodjela visine bedema

Iz makroskopske veličine S moguće je dobiti podatke o mikroskopskoj strukturi. Usporedbom jednadžbi 7.9 i 7.11 slijedi $q(\overline{U_c}) = \frac{S}{2kT}$. Tako je povezana fenomenološka veličina magnetska viskoznost S s gustoćom raspodjele q magnetizacije po jedinkama s odgovarajućom visinom bedema. Pri promjeni magnetizacije doprinos jedinki s bedemima između U i $U+dU$ ubrojan je dvaput: jednom kao smanjenje magnetizacije u pozitivnom smjeru, drugi put kao povećanje magnetizacije u negativnom smjeru. Stoga izraz mora biti dvostruko veći ako ćemo doprinos ubrajati samo jednom:

$$q(\overline{U_c}) = \frac{S}{k T}. \quad (7.13)$$

q izražava raspodjelu po bedemima, a na slikama 7.19 i 7.20 horizontalna os sadrži temperature, tako da je potrebno i to uskladiti. Zapravo, usklađivanje obavlja jednadžba 7.10, pa je $U_c = CkT$, gdje je $C = \ln [(t - t^*) / \tau_0] \approx 30$ uzimajući za karakteristične iznose vremena $t - t_0 = 1000\text{s}$, $t_0 - t^* = 40\text{s}$ i $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$. Najveću neodređenost u procjenu ove veličine unosi τ_0 jer su ostala vremena približno određena eksperimentalnim postupkom, a uzimanje granica najčešće korištenih vrijednosti za τ_0 ([Chudnovsky 98] navodi $10^{-9} - 10^{-11}\text{s}$) daje $C = 30 \pm 2$. Tako se promatranjem S/kT u ovisnosti o CkT dobije raspodjela magnetizacije po jedinkama određene visine bedema anizotropije. Nju prikazuju slika 7.22 za nanočestice i 7.23 za slitinu.

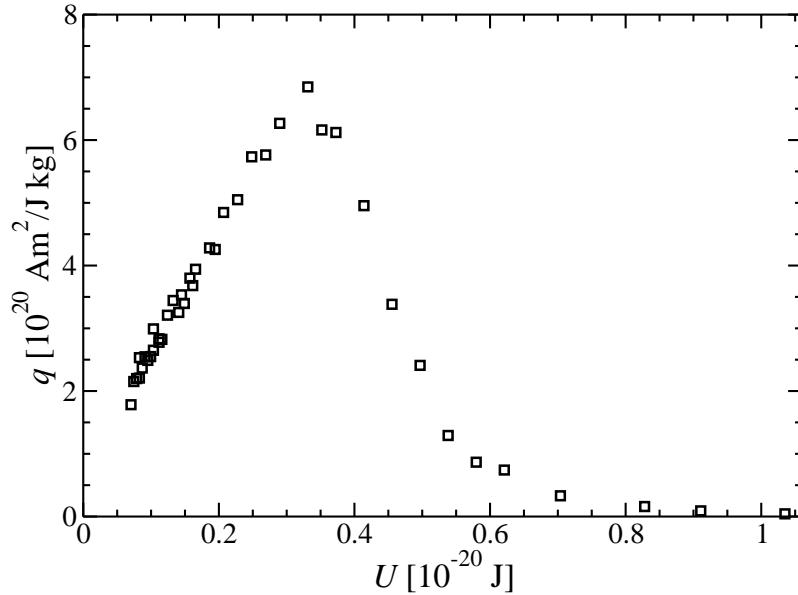
Trima prikazanim $q - U$ grafovima zajedničko je opadanje q s povećanjem U , iznad neke vrijednosti od U . To znači da je sve manji udio u magnetizaciji koji pripada jedinkama sa sve



Slika 7.22: Gustoća q raspodjеле magnetizacije po bedemima U za nanočestice $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

većim bedemima. Trnjenje znači da u sustavu nema proizvoljno velikih bedema, to jest da nema makroskopskih magnetskih čestica ili nakupina. S druge strane i za malene U dolazi do smanjenja q , što znači da raspodjela ne divergira za sitne čestice ili magnetske nakupine.

U prilog ovom objašnjenju ide i veza između $q(U)$ i parametra prilagodbe M_0 za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$, kakva je nagoviještena na slici 7.21. Integriranjem doprinosu magnetizacije preko raspodjele po bedemima od najnižih do najviših (integriranje podataka sa slike 7.23) dobije se $2.22 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. To je gotovo jednako vrijednosti sa ZFC krivulje $M_{ZFC}(T_{max}, 0.01T) = 2.25 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. Znači da su ubrojene nakupine dale magnetizaciju točno toliku da se dođe do ravnotežnog stanja nakon što sve jedinke relaksiraju. Još potpunija potvrda konzistentnosti korištenih koncepata kritične magnetizacije, visine bedema, raspodjele po njima te mjerenja u okviru toplinske relaksacije preko bedema jest u sljedećem. Kad se izračuna kumulativan integral $M_{kum.}(T) = \int_0^T q(U)d(CkT)$, koji ubraja relaksirane momente na danoj temperaturi, dobije se funkcionalna jednakost $M_0(T) = M_\infty - \frac{1}{2}M_{kum.}(T)$ vidljiva na slici 7.21. M_∞ je



Slika 7.23: Gustoća q raspodjele magnetizacije po bedemima U za $Hf_{57}Fe_{43}$ slitinu.

dobiveno integriranjem po cijelom području U i ubraja sve postojeće magnetske momente. Ta jednakost potvrđuje i da relaksaciju počinjemo mjeriti od one vrijednosti magnetizacije $M_0(T)$ do koje je sustav brzo došao prešavši preko bedema preko kojih je mogao pri danoj temperaturi. Faktor $\frac{1}{2}$ ispred $M_{kum.}$ potječe otuda što se magnetizacija mijenja od $+M_{ZFC}$ do $-M_{ZFC}$.

Malo drugačiji pristup također je iz ovisnosti S/T o skalirajućoj varijabli $T \ln(t/\tau_0)$ dao kao rezultat raspodjelu magnetskih jedinki po bedemima anizotropije [Iglesias 96]. Isto tako, spora dinamika γ - Fe_2O_3 nanočestica objašnjena je pomoću raspodjele po bedemima koja kao rezultat daje također logaritamsku relaksaciju [Vincent 94]. Još jedan drugačiji pristup, prikazan u knjizi [Chudnovsky 98], koji promatra relaksaciju kao superpoziciju eksponentijalnih čija su karakteristična vremena raspodijeljena preko mnogo dekada dao je magnetsku viskoznost

$$S = \frac{k T}{K \bar{V}} \cdot \frac{V_B \cdot f(V_B)}{\int_0^\infty f(V) dV}. \quad (7.14)$$

$f(V)$ je raspodjela čestica po volumenu. U trenutku t u promjeni magnetizacije najviše doprinose čestice oko definiranog volumena ukočivanja V_B , jer one sitnije su zbog nižeg bedema i znatno manjeg vremena relaksacije već relaksirale, a one malo krupnije će zbog znatno duljeg vremena relaksacije doprinositi u promjeni magnetizacije tek mnogo kasnije ako smo pri stalnoj temperaturi. Stoga je u skladu s postavkama toplinske aktivacije preko

bedema anizotropije

$$V_B = \frac{k}{K} \cdot \ln \frac{t}{\tau_0}. \quad (7.15)$$

Ovdje je uveden i volumen čestica te raspodjela po volumenu, što nas vodi na nove probleme i mogućnosti, o čemu će se govoriti u poglavlju 7.7.

Na kraju treba još reći u kontekstu raspodjele po bedemima da su u sustavu Mn₁₂-acetata sve molekule međusobno jednake, pa je to idealan superparamagnet u kojem nema raspodjele po veličini magnetskih jedinki [Sessoli 93]. Stoga je bez te dodatne složenosti kod njega moguće mjeriti jednomolekulske procese na makroskopskoj razini.

7.7 Raspodjela po volumenu

Da bi se s raspodjele po visinama bedema prešlo na raspodjelu po veličini, potrebno je uspostaviti vezu između energije bedema U i veličine čestice ili magnetske nakupine izražene preko volumena V . Kako je spomenuto u poglavlju 2.3, omjer to dvoje je gustoća anizotropije K , za koju je rečeno da ovisi samo o materijalu. To je istina samo za masivne uzorke. Kod nanočestičnih uzoraka efektivna gustoća anizotropije ovisi i o veličini čestica i strukturi njihove površine [Jiang 99, Luis 02].

Za procjenu volumena magnetskih nakupina u slitini Hf₅₇Fe₄₃ potrebno je odrediti K , dok su U određeni u poglavlju 7.6. Prema modelima magnetske anizotropije različitih sustava [Arnaudas 93, Chudnovsky 98, Stoner 48], K se može izračunati kao

$$K = \frac{\mu_0 H_{an} M_s}{2}, \quad (7.16)$$

gdje je M_s magnetizacija zasićenja. Polje anizotropije H_{an} je polje koje treba primijeniti da bi se uzorak magnetiziralo u smjeru teškog magnetiziranja. U poglavlju 7.2 odredili smo polja irreverzibilnosti H_{irr} koja je potrebno primijeniti da se na krivulji histereze donja i gornja grana međusobno spoje. Budući da histereza nastaje zbog preokretanja magnetskih momenata preko bedema anizotropije, H_{an} i H_{irr} međusobno jesu korelirani, no ne moraju biti jednak. U nasumično usmjerenum osima anizotropije magnetskih nakupina unutar amorfne slitine oba ova polja su nekako isprepletena, pa su kao statističke veličine međusobno bliža nego što bi bila kod jednoliko usmjerenih nakupina i njihovih anizotropija gdje bi jedan smjer bio jasno odvojen od drugog. Tako ćemo pokušati uzeti $\mu_0 H_{an} \approx \mu_0 H_{irr} = 0.157\text{T}$, što je vrijednost ekstrapolirana na $T = 0$ radi isključenja utjecaja toplinskih učinaka. M_s pronalazimo iz

promjene magnetizacije pri visokom polju. Na podatke $M(H)$ iznad 2T prilagođavamo uobičajenu ovisnost za anizotropne sustave [Hadjipanayis 81]

$$M = M_s \left(1 - \frac{4K^2}{15M_s^2 \mu_0^2 H^2} \right) + \chi_m \mu_0 H. \quad (7.17)$$

Iz dobivene $M_s = 4.6 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ i gustoće slitine $\rho = 12000 \text{ kg m}^{-3}$ (vidjeti poglavlje 4.3, na stranici 44) dobije se volumna magnetizacija zasićenja $M_s^V = 56000 \text{ Am}^{-1}$. To još treba podijeliti s masenim udjelom željeza $w(\text{Fe})=0.191$ koje daje glavni doprinos. Na kraju se dobije $K = 2.1 \cdot 10^4 \text{ J m}^{-3}$. S druge strane, prilagodbom funkcije 7.17 na iste podatke dobili smo neposredno gustoću anizotropije $K = 3.0 \cdot 10^4 \text{ J m}^{-3}$. Gotovo istu ovolika vrijednost dobili smo i metodom površine petlje histereze [Hadjipanayis 81]. Stoga je uzimamo kao pouzdaniju vrijednost od one prve, jer je uostalom kod prve ugrađena neodređenost odnosa H_{an} i H_{irr} kao i dijeljenje s masenim udjelom željeza što nije ispravno jer se doprinosi željeza od hafnija u ovakvoj slitini ne mogu potpuno razdvojiti. Iz istog postupka dobivena paramagnetska susceptibilnost matrice χ_m nakon normiranja masenim udjelom hafnija ima vrijednost nešto veću od susceptibilnosti čistog hafnija i ona je u skladu s [Ristić 06]. Dobivena vrijednost efektivne gustoće anizotropije smješta slitinu $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ među slabije od izrazito anizotropnih materijala. Usporediva je s feritinskim nanočesticama, a nalazi se između slabije anizotropnih metalnih stakala (primjerice CoCu) i jače anizotropnih (primjerice Fe_4Sm) [Chudnovsky 98].

Nadalje volumen nakupine aproksimiramo s $V = U/K$. U poglavlju 7.3 to je donekle opravdano jer je pokazano da nema pomaka histereze koji bi dolazio od nekog površinskog sloja drugačije strukture od unutrašnjosti nakupine. Za najveći volumen koji se pojavljuje u raspodjeli proizlazi $V = 230 \text{ nm}^3$. Samo za usporedbu, ako bi se radilo o kuglastim nakupinama, one bi bile promjera 7.4 nm . Nakupinama koje daju najveći doprinos magnetizaciji volumen je 110 nm^3 . To bi odgovaralo kugli promjera 6.1 nm . Za nakupine s najmanjim izmjer enim bedemima volumen je 25 nm^3 . To bi odgovaralo promjeru kugle od 3.6 nm . O sitnijim nakupinama ne možemo ništa reći bez mjerena na nižim temperaturama. Jedino što možemo jest ekstrapolirati ovisnost $q(U)$ (slika 7.23) linearno prema najnižim temperaturama pa na temelju toga reći da postoje i sitnije nakupine koje daju mnogo manji doprinos magnetizaciji jer su mnogo manjeg volumena.

Iz izračunatih volumena možemo procijeniti broj atoma željeza u nakupinama. Glavni doprinos magnetizaciji daju nakupine koje imaju od oko 1000 do 5000 atoma željeza, a u znatno manjem broju nakupina nalazi se i do 10000 atoma.

Krивулja $M(H)$ мјерена при 100K може се описати суперпозицијом Langevinових додиринosa (једнадžба 2.2). Магнетизација сваке накупине дана је Langevinовом функцијом $L(\mu B/kT)$ (једнадžба 2.3). Кorištenjem jednolike raspodjele по magnetskim momentima од $\mu_{min} = 800\mu_B$ до $\mu_{max} = 5000\mu_B$ добије се да функција

$$M(B) = \frac{1}{\mu_{max} - \mu_{min}} \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} M_s L\left(\frac{\mu B}{kT}\right) d\mu + \chi_m B \quad (7.18)$$

релативно добро prolazi kroz mjerene točke. Uzimanje jednolike raspodjele по momentima je opravдано, jer se njome може objasniti i linearnost raspodjele momenata nakupina po bedemima $q(U)$ na slici 7.23. Budući da je moment proporcionalan volumenu nakupine, onda je i raspodjela по volumenu jednolika između dviju graničnih vrijednosti. Zbog тога magnetski moment сваке vrste volumena raste proporcionalno volumenu ako se uzme da je magnetizacija nakupine homogena. Nadalje, ako je visina bedema proporcionalna volumenu, onda je raspodjela magnetizације по bedemima proporcionalna visini bedema, što je bio i rezultat prikazan на slici 7.23. Nagli pad u $q(U)$ исто се tako може objasniti još naglijim padом raspodjele по volumenu $f(V)$, то jest nepostojanjem većih nakupina koje bi inače primjetno povećale magnetizaciju uzorka. Функција 7.18 s velikim brojem parametara nije prikladna za prilagodbu na mali broj mјerenih točaka, no постоји и fizikalni razlog te neprikladnosti: облик $M(H)$ ne ovisi toliko о функцији raspodjele по momentima, već više о средњој karakterистичној vrijednosti momenta [Nunes 04].

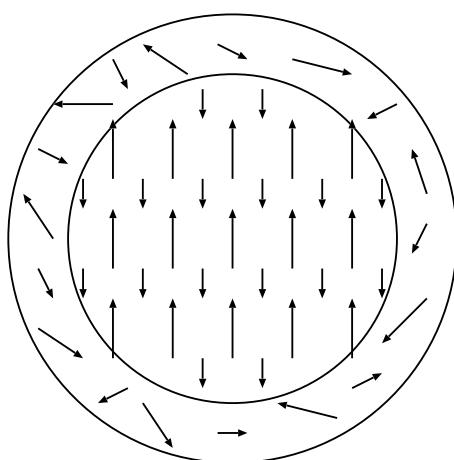
Srednji volumeni (promjeri 6.5nm) nanočestica bakrova ferita су poznati из strukturnih mјerenja. Kod njih je nepoznanica gustoća energije anizotropije. Stoga se visine bedema koriste за račun efektivne vrijednosti anizotropije uzimajući u obzir srednji volumen čestica. Koristeći rezultate из tablice 7.1 и njihovom ekstrapolacijom na polje nula radi isključenja utjecaja polja na visinu bedema pomoću slike 7.1 dobiju se karakteristične visine potencijalnih bedema anizotropije $U(\text{CuFe}_2\text{O}_4)=2.6 \cdot 10^{-20}\text{J}$ и $U(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)=8.2 \cdot 10^{-20}\text{J}$. Budući da je srednji volumen nanočestica $V=144\text{nm}^3$, za gustoću energije anizotropije slijedi $K(\text{CuFe}_2\text{O}_4)=1.8 \cdot 10^5\text{Jm}^{-3}$ и $K(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)=5.7 \cdot 10^5\text{Jm}^{-3}$. Moramo istaknuti da su to efektivne vrijednosti gustoće anizotropije baš tih nanočestica. Pogreška može doći uglavnom od nepreciznog poznавanja promjera čestica koji u račun ulazi s trećom potencijom. Izračunate vrijednosti су mnogo veće od gustoće energije anizotropije masivnih uzoraka, која за CuFe_2O_4 iznosi $6 \cdot 10^3\text{Jm}^{-3}$ ([Jiang 99]). Smanjenje dimenzije nanočestica redovito vodi do povećanja efektivne gustoće anizotropije, što se objašnjava većim površinskim doprino-

som zbog promijenjenog okruženja i koordinacije površinskih atoma [Jiang 99, Luis 02], a doprinos daje i anizotropija oblika.

7.8 Površinski učinci

Omjer površine i volumena kugle raste kako se smanjuje njena veličina ($\propto 1/R$), tako da nanočestice imaju značajan udio površinskog sloja u ukupnoj masi. To je parametar koji se i komercijalno koristi jer površina ima primjerice ulogu u katalitičkim svojstvima. Površina i malena dimenzija imaju utjecaja i na magnetsko uređenje nanočestice, uz što je vezano više različitih pojava.

7.8.1 Jezgra-omotač struktura



Slika 7.24: Izgled magnetske strukture nanočestice. Unutrašnji dio je uređen, a površinski sloj neuređen.

Već je u poglavlju 7.3 gdje se proučavalo pomake histereze zaključeno postojanje površinskog sloja i unutrašnjosti između kojih postoji međudjelovanje izmjene. Magnetska struktura nanočestice shematski je prikazana na slici 7.24. Površinski sloj teško da se može urediti tako da svi spinovi budu usmjereni jednako, jer okruženje svakog atoma je drugačije pa nedostaju međudjelovanja za periodičko uređenje. Uostalom i sama sferna geometrija tankog anizotropnog sloja ne pospješuje spontano homogeno uređenje. Stoga se za površinski sloj u nanočesticama različitog sastava smatra da je (ne)uređen kao spinsko staklo čemu u prilog idu mnoge činjenice [Tronc 03, Kodama 96, Martínez 98].

Za unutrašnjost je magnetsko uređenje moguće jer je komadić materijala sličan masivnom samo što je manjeg volumena. Pitanje je gdje prestaje unutrašnjost i počinje površina, jer se utjecaj površine može protezati i dublje u unutrašnjost. To relativno protezanje je veće što je čestica manja. O tome govori i ponašanje efektivne gustoće anizotropije u ovisnosti o veličini čestica. Ona sve brže raste kako se čestice smanjuju [Jiang 99]. Ta je promjena uočljiva zahvaljujući tome što površinski sloj ima drugačiju gustoću energije anizotropije od unutrašnjeg dijela čestice, što je i za očekivati zbog nepotpune koordinacije i drugih strukturnih posebnosti atoma pri površini. Anizotropija površinskog sloja redovito je jača od anizotropije unutrašnjeg dijela [Jiang 99, Luis 02]. Slično je i s pojačanjem ireverzibilnosti [Sousa 05].

Osim drugačije magnetske strukture površine od unutrašnjosti, jezgra-omotač strukturi nanočestica u prilog ide i različita kemijska struktura. Kao prvo, površinski atomi nemaju zadovoljene sve kemijske veze kakve bi zahtijevale orbitale, pa su prisiljene minimizirati energiju na neki drugi način, što također doprinosi neredu. A drugo, čak je i sastav po elementima drugačiji na površini. Najčešće se zbog velikog udjela površine, a time i povećane reaktivnosti, događa njena dodatna oksidacija. Tako primjerice kod nas u česticama bakrova ferita nazivnog sastava $Cu_xFe_{3-x}O_4$ postoji i komponenta bakrova oksida CuO, što je uočeno rendgenskom analizom (slika 4.2). Ona dodatno potvrđuje da je jezgra-omotač struktura moguće objašnjenje pomaka izmjene raspravljenog u poglavljju 7.3.

7.8.2 Naginjanje spinova

Jezgra-omotač struktura ne objašnjava u dovoljnoj mjeri smanjenje magnetizacije nanočestičnih uzoraka naspram masivnih istog sastava.

Kod nas u $CuFe_2O_4$ uzorku magnetizacija iznosi $28.5\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ u polju od 5T i pri temperaturi 20K. To je približno isto kao za nešto krupnije čestice nego što su naše [Goya 00], no problem je uspoređivati čestice proizvedene različitim postupcima (njihove mljevenjem, a naše kemijski). Za masivni $CuFe_2O_4$ magnetizacija zasićenja iznosi $33.4\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ [Jiang 99], a u našim česticama je ona za oko 10% manja od toga.

Mnoga istraživanja pokazuju da je smanjenjem veličine čestica smanjenje magnetizacije izraženije [George 06]. S druge strane ima i suprotnih rezultata koji govore o povećanju magnetizacije [Goya 00], što zajedno s drugim radovima čini ovu temu kontroverznom. Izlaz

se vidi u preraspodjeli iona željeza između podrešetki jer se smanjenjem koncentracije željeza na tetraedarskim mjestima smanjuje magnetski moment čelije [Goya 98b].

Smanjenje magnetizacije jače je izraženo kod NiFe_2O_4 nanočestica [Raghavender 07]. Magnetizacija nanočestica pri polju 1T iznosi $28\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, što je znatno manje od $50\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za masivni NiFe_2O_4 [Hellwege 84]. To smanjenje obrazloženo je ne-kolinearnom spiskom strukturu. Ne-kolinearnost između spinova površinskog sloja i magnetizacije unutrašnjosti potvrđena je Mössbauerovom spektrometrijom [Morrish 81]. Ona je uz smanjenje zauzetosti tetraedarskih mjesta željezom proglašena uzrokom smanjenja momenta po formulskoj jedinki [Šepelák 03]. Naginjanje spinova (engl. spin canting) događa se ne samo u površinskom sloju, već i u unutrašnjosti [Chinnasamy 01]. Kod površinskih spinova uzrok su prekinute veze izmjene. Unutrašnjima je spiska struktura nagnuta zbog povećane magnetokristalne anizotropije uzrokovane smještanjem Ni^{2+} iona na tetraedarska mjesta. Naginjanje spinova ostvaruje se na razne načine: promjena smjera magnetizacije podrešetki jedne s obzirom na drugu u ferimagnetima i antiferomagnetima ili periodička promjena smjera magnetskih momenata atoma po mrežnim ravninama. Pokazano je također da naginjanje spinova nije samo površinski učinak, već i posljedica konačne dimenzije čestica Fe_2O_3 koja sama po sebi smanjuje magnetizaciju sustava [Parker 93]. Naša mjerena u skladu su s [Chinnasamy 01, George 06, Kodama 96, Morrish 81, Šepelák 03].

Kad se govori o utjecaju površine, mora se spomenuti i ovisnost magnetskih svojstava o sintezi nanočestica. U našem istraživanju koercitivno polje nanočestica NiFe_2O_4 je mnogo manje nego u uzorku jednakih veličina čestica dobivenim mljevenjem [Šepelák 03]. Ondje se koercitivno polje smanjuje napuštanjem na visokoj temperaturi i to je niže što je temperatura napuštanja viša. Budući da je taj postupak povezan s razvojem strukturne uređenosti, ta usporedba može biti indikator da se našom sintezom proizvedu čestice s većim strukturnim redom.

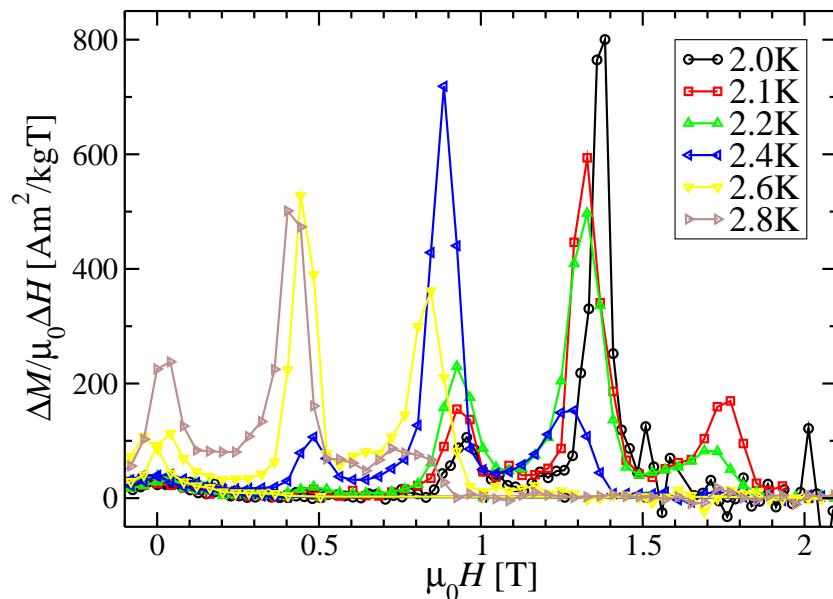
7.9 Klasična ili kvantna relaksacija magnetizacije

U Mn_{12} -acetatu uočili smo skokove na petljama histereze isto kao što su ih uočili po prvi puta Friedman sa suradnicima i Thomas sa suradnicima [Friedman 96, Thomas 96]. Naši skokovi mjereni na monokristalu oštrijji su nego oni za mjerena na prahu, što je posljedica gotovo pa savršeno jednolične usmjerenoosti svih molekula u kristalu za razliku od praha. Skokovi su

pripisani kvantnom tuneliranju spina molekula [Schwarzschild 97].

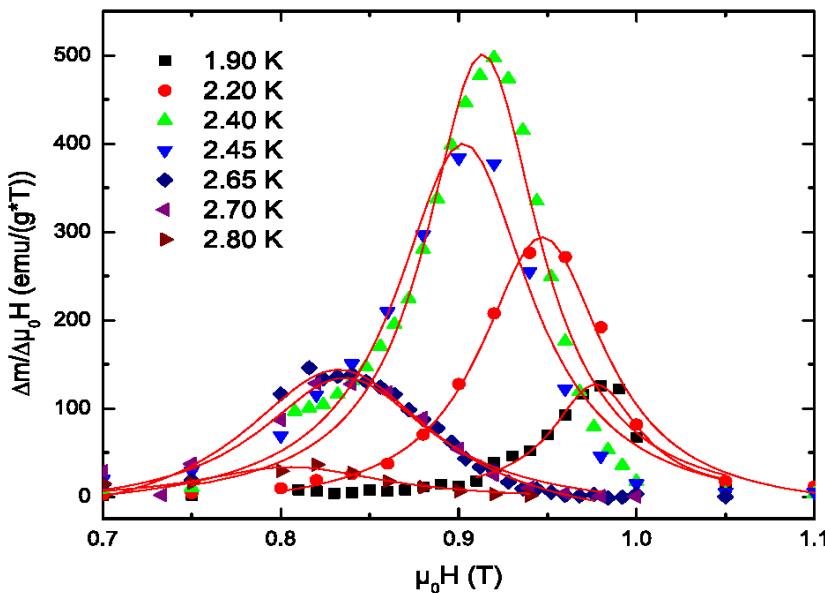
Same skokove u našem eksperimentu teško je neposredno kvantitativno detaljno analizirati. Kad bi se polje kontinuirano mijenjalo kontroliranom brzinom, mogli bismo koristiti Landau-Zener-Stückelberg pristup [Landau 32, Zener 32, Stückelberg 32]. Energije različitih spinskih stanja pri promjeni magnetskog polja se sijeku i oko točke presijecanja dolazi do prijelaza iz jednog stanja u drugo zauzimajući tako stanje niže energije. Vjerojatnost tog prijelaza ovisi o brzini promjene polja, što izaziva i odgovarajuću promjenu magnetizacije. Mjeranjem promjene magnetizacije pri jednom prebrisavanju polja preko sjecišta (vidjeti sliku 3.4 na stranici 28) tako se dobije veličina energijskog procjepa koji je odgovoran za tuneliranje [Leuenberger 00b]. Na taj način je dokazano i kvantno tuneliranje spina u Fe_8 jednomolekulskom magnetu [Fu 04].

Za proučavanje skokova na našim petljama histereze uveli smo analize prilagođene izvedenim mjeranjima [Beiter 04]. Prikladno je obaviti deriviranje petlje histereze po polju te prikazati $\Delta M/\mu_0\Delta H$ u ovisnosti o $\mu_0 H$, što se vidi na slici 7.25. Zvonolike krivulje jasno pokazuju da se radi o rezonantnom ponašanju.



Slika 7.25: Derivirana petlja histereze po polju u ovisnosti o polju za monokristal Mn_{12} -acetata. Linije su vodilje za oko.

Slika 7.25 pokazuje, kao uostalom i slika 6.12, da snižavanjem temperature treba primijeniti veće polje da bi se magnetizacija promijenila iz ukočenog stanja i počela mijenjati smjer. To je i očekivano kad se radi o superparamagnetima uz anizotropiju. Osim toga, slika



Slika 7.26: Derivirana petlja histereze po polju u ovisnosti o polju oko druge rezonancije za monokristal Mn_{12} -acetata. Linije su Lorentzove krivulje prilagođene [Beiter 04].

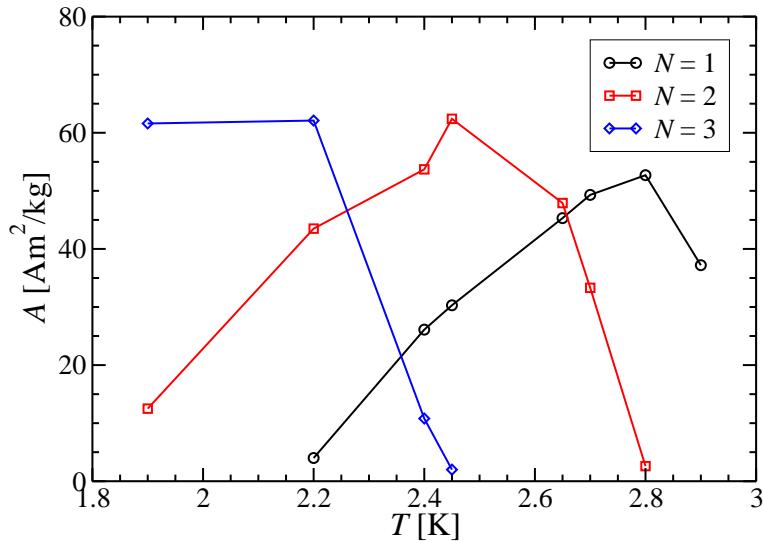
7.25 pokazuje da se magnetizacija mijenja uglavnom samo pri određenim poljima neovisnim o temperaturi. Pri nižim temperaturama viši su vrhovi za veća rezonantna polja, a pri višim temperaturama najveća promjena magnetizacije dogodi se već pri najnižim poljima. Inače, pri B_0 nema velike promjene jer nema polja u suprotnom smjeru od magnetizacije, no zato je najintenzivniji vrh pri B_1 , a viših da gotovo ni nema.⁷

Same visine vrhova nisu precizan podatak o događanju, već ih treba pobliže analizirati. Stoga su provedena detaljnija mjerena i podaci oko rezonantnog polja B_2 prikazani su na slici 7.26 [Beiter 04].⁸ Na eksperimentalne točke za svaku temperaturu prilagođena je Lorentzova funkcija, čiji parametri su položaj maksimuma, visina maksimuma, širina na polovici visine te vertikalni pomak.

Polja pri kojima lorentzian ima maksimum pomiču se s porastom temperature prema nižim vrijednostima pa se postavlja pitanje jesu li B_N uistinu rezonantna polja, jer ona ne bi smjela ovisiti o vanjskom parametru, već su definirana sustavom, to jest strukturom molekule. Međutim, uračunavanjem demagnetizacijskog polja, to jest polja koje stvara sam uzorak i koje se dodaje (oduzima) primjenjenom polju, vrijednosti rezonantnih polja pri različitim temperaturama dovode se bliže poklapaju. Time je dobiveno za parametar anizotropije

⁷ Rezonantna polja u skladu su s definicijom u jednadžbi 3.15.

⁸ Mjerena za taj diplomski rad obavljena su dijelom na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu, a dio na Zavodu za fiziku čvrstoga stanja Tehničkog sveučilišta u Beču.

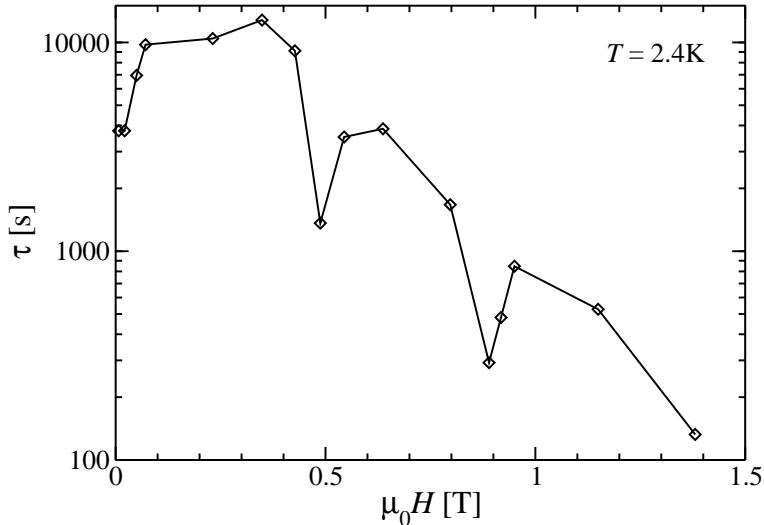


Slika 7.27: Ovisnost površine ispod lorentziana A o temperaturi za tri rezonantna polja kod Mn_{12} -acetata.

$$D = (0.591 \pm 0.004)\text{K} \text{ [Beiter 04].}$$

Širina i visina lorentziana korelirani su na način da što je visina veća, širina je manja. Prikladniji parametar je površina ispod krivulje koju izračunavamo iz prilagođene funkcije. Uostalom, ta površina ima dimenziju magnetizacije, te govori o promjeni magnetizacije koja se dogodi prebrisavanjem primijenjenog polja preko jednog rezonantnog polja. Stoga je taj parametar i fizikalno najinformativniji. Ovisnost te površine A o temperaturi T pri kojoj je mjerena histereza prikazana je za prva tri rezonantna polja na slici 7.27. Ona pokazuje da je promjena magnetizacije tuneliranjem za prvu rezonanciju najveća pri 2.8K, za drugu pri 2.45K i za treću pri 2.2K, dok se za četvrtu gotovo cijekupna promjena dogodi pri 1.9K. To govori da je tuneliranje toplinski potpomognuto. Pri niskoj temperaturi nema dovoljne naseljenosti viših stanja među kojima bi tuneliranje bilo dovoljno brzo, pa je potrebno poljem dovesti najniže stanje do energije gdje tuneliranje postaje primjetljive brzine. I obrnuto, pri višim temperaturama naseljena su i viša stanja pa se i pri nižem polju ostvari primjetljiva brzina tuneliranja među njima.

Pri temperaturi na kojoj se ostvaruje najveća promjena magnetizacije na vremenskoj skali mjerena histereze, očekuje se i najkraće vrijeme relaksacije. Relaksacija magnetizacije praškastog uzorka Mn_{12} -acetata bila je analizirana u vidu eksponencijalne ovisnosti sa zaključkom da ona dobro opisuje relaksaciju van rezonancije, a malo lošije unutar. Za tako određenu ovisnost relaksacijskog vremena o polju dobili smo karakterističnu rezonantnu



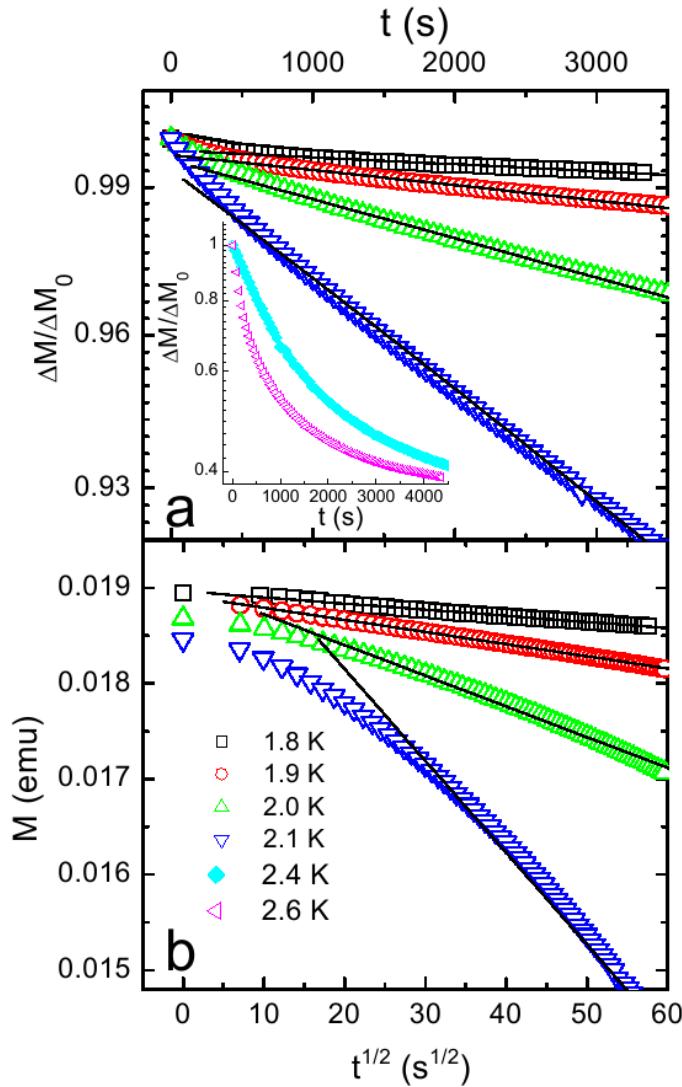
Slika 7.28: Ovisnost relaksacijskog vremena magnetizacije monokristala Mn_{12} -acetata o primjenjenom polju pri temperaturi 2.4K. Linija je vodilja za oko.

krivulju [Pajić 99a].

Ovdje smo uradili mnogo detaljnija mjerena relaksacije magnetizacije monokristala pod različitim uvjetima. Slika 7.28 prikazuje ovisnost karakterističnog vremena τ eksponencijalne relaksacije o primjenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$. Porastom $\mu_0 H$ opada τ , što je u skladu s utjecajem magnetskog polja na visinu bedema o kojoj relaksacijsko vrijeme ovisi eksponencijalno. Od tog općeg trenda javlja se odstupanje pri već ustanovljenim rezonantnim poljima. Slika 7.28 jako podsjeća na sliku 7.33 (na stranici 134), što govori da je temperatura ukočivanja povezana s logaritmom relaksacijskog vremena, a to jest slučaj jer se relaksacijsko vrijeme uspoređuje s vremenom mjerena jedne točke koje definira T_B (kako je objašnjeno u poglavlju 7.1). Pri rezonantnim poljima relaksacija je brža zbog dodatnog kvantnog tuneliranja spina. Slične slike javljaju se i pri nekim drugim mjerenim temperaturama.

Situacija nije tako jednostavna, jer se pri određenim uvjetima javlja odstupanje od eksponencijalne relaksacije. Budući da je dinamika pri poljima van rezonancije dobro poznata i opisana eksponencijalnom relaksacijom, koncentrirali smo se više na dinamiku unutar rezonancije, i to prve i nulte rezonancije, gdje je potrebno pogledati kakve posljedice tuneliranje proizvodi na relaksaciju magnetizacije.

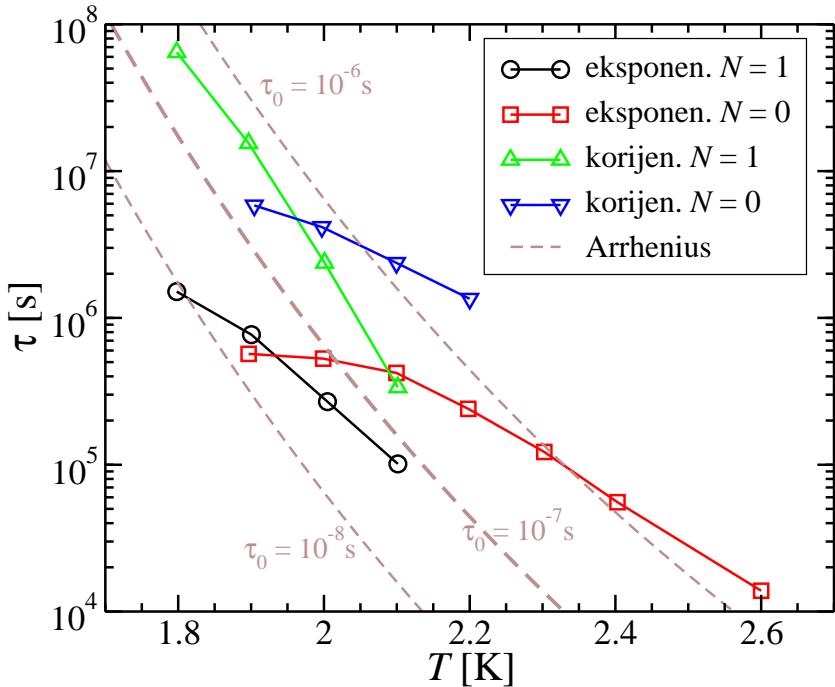
Za prvu rezonanciju, to jest za polje 0.46T, na relaksaciju se može prilagoditi eksponencijalna funkcija tek za temperature ispod 2.2K, a za polje od 0.1T koje je blizu nultoj rezonanciji eksponencijalna funkcija je dobra pri temperaturama ispod 2.6K, kako je pri-



Slika 7.29: Relaksacija magnetizacije za prvo rezonantno polje $-0.46T$. Linije na slici (a) su eksponencijalne krivulje. Linije na slici (b) su korijenske krivulje [Reissner 06].

kazano na slici 7.29(a). Iznad pripadnih temperatura za spomenute rezonancije relaksacija znatnije odstupa od eksponencijalne (umetak slike 7.29(a) čija je vertikalna os logaritamska). Ispod navedenih temperatura prilagodbom eksponencijalne funkcije na magnetski moment monokristala Mn₁₂-acetata dobivena su relaksacijska vremena τ čija je temperaturna ovisnost prikazana na slici 7.30. Dobiveni τ odstupaju ispod 2.0K za prvu rezonanciju i ispod 2.3K za nultu od ponašanja koje bi se javilo za čisto toplinsku relaksaciju ($\ln \tau \propto T^{-1}$). Za usporedbu, te su temperature znatno ispod T_B , koje iznose 3.25K za prvu rezonanciju i 3.5K za nultu.

Poznato je da blizu T_B toplinska aktivacija dominira nad tuneliranjem kao mehanizmom



Slika 7.30: Ovisnost relaksacijskog vremena magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata o temperaturi pri poljima $0.46T$ ($N = 1$) i $0.1T$ ($N = 0$). Isckrtna linija je izračunata uzimajući samu toplinsku relaksaciju.

relaksacije [Barbara 99], u smislu tuneliranjem potpomognute toplinske relaksacije (spomenute u poglavlju 3.3). To znači da se spinovi toplinski pobuđuju prema vrhu bedema da bi prešli preko njega, a onda se među višim stanjima pri kojima tuneliranje postaje značajnije dogodi brzi prijelaz "ispod bedema". Slikovito rečeno, tuneliranje je na taj način smanjilo visinu bedema kratko ga prespajajući ispod vrha. To je potvrđeno i u ovisnosti temperature ukočivanja o polju (slika 7.33) kada je pri rezonantnim poljima uočeno smanjenje T_B koja zapravo mjeri visinu bedema. U tom takozvanom toplinski aktiviranom tuneliranju (odnosno tuneliranjem potpomognutoj aktivaciji) relaksacija je eksponencijalna te se odvija preko tuneliranjem efektivno sniženog bedema.

Pri nižim temperaturama, gdje je brzina tuneliranja usporediva s brzinom toplinske aktivacije, vremenska relaksacija je uvjetovana posebnostima tuneliranja i tu više nije eksponencijalna. Relaksacija se može opisati nategnutom eksponencijalnom funkcijom [Bokacheva 00]

$$M(t) = M_0 e^{-(t/\tau)^\beta}. \quad (7.19)$$

Njeno korištenje dalo nam je vrijednosti eksponenta $\beta = 0.4 - 0.6$ sa savršenim prolaskom kroz mjerene točke, no podrijetlo nategnute eksponencijalne funkcije nije poznato.

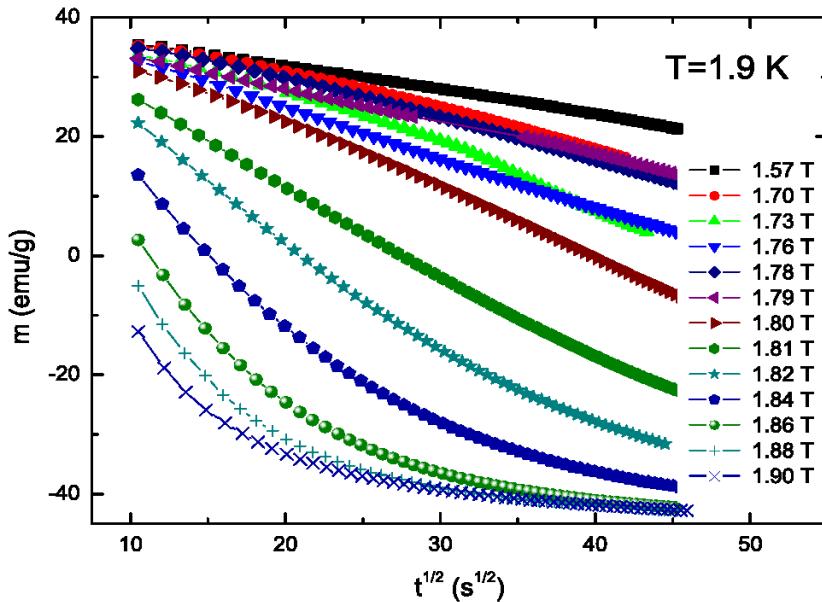
Na jednomolekulskom magnetu Fe_8 relaksacija je također pri niskim temperaturama dobro opisana nategnutom eksponencijalnom funkcijom, što može biti posljedica dinamike dipolnih međudjelovanja molekula [Ohm 98], kao što je slučaj kod spinskog stakla, no tvrdnja nije temeljitiye obrazložena. Potporu nategnutoj eksponencijalnoj funkciji dale su simulacije utjecaja dislokacija na magnetsku relaksaciju [Chudnovsky 01, Garanin 02a]. Prokof'ev i Stamp izveli su izraz za kvantnu relaksaciju magnetizacije u vremenu kod sustava jednomolekulskih magneta

$$M(t) = M_0(1 - \sqrt{t/\tau}). \quad (7.20)$$

Ta korijenska zakonitost opravdana je detaljnim teorijskim razmatranjem koje uključuje dinamiku spinova jezgara te dipolna međudjelovanja [Prokof'ev 98]. I zaista, ona odlično opisuje naše podatke u cijelom mjerenu vremenskom intervalu pri temperaturama ispod 2.0K za prvu i ispod 2.3K za nultu rezonanciju, kako se vidi na slici 7.29. Slično je već uočeno kod relaksacije toplinski potpomognutim tuneliranjem [Thomas 99]. Potpomognuto je u smislu da se tuneliranje ne odvija među najnižim stanjima, nego među višima dosegnutima toplinskim pobuđenjem. Na temperaturama iznad 2.0K za prvu i iznad 2.3K za nultu rezonanciju korijenska ovisnost više ne opisuje dobro naša mjerena (vidjeti sliku 7.29). To je i razumljivo jer tada počinje dominirati vezanje s toplinskom kupkom i prijelazi se događaju među još višim stanjima pa se izlazi iz korijenskog režima [Prokof'ev 98].

Korijenska relaksacija vrlo je osjetljiva na odlazak iz rezonancije. Slika 7.31 prikazuje ovisnosti magnetizacije kristala o korijenu vremena za mjerene relaksacije na temperaturi 1.9K u okolini četvrtog rezonantnog polja. Pri polju 1.81T $M(\sqrt{t})$ je pravac, a udaljavanjem polja od te vrijednosti ovisnosti su sve zakrivljene. To je još jedna potvrda da se korijenska relaksacija očekuje samo u rezonanciji i da je povezana s tuneliranjem.

Promjenom temperature mijenja se način relaksacije, što je sažeto prikazano u tablici 7.5. Pored objašnjениh ponašanja toplinski potpomognutog tuneliranja i tuneliranjem potpomognute aktivacije, iznenađujuće je odstupanje relaksacije i od korijenske i od eksponencijalne neposredno ispod temperature ukočivanja [Reissner 06]. Prijelaz s korijenske na eksponencijalnu relaksaciju povećanjem temperature je poznat. Čak je uočeno da pri nižoj temperaturi korijenska relaksacija nakon mnogo vremena prijeđe u eksponencijalnu [Barbara 00], što kod nas nije uočeno, između ostalog i zbog ograničenja trajanja mjerena. A prijelaz s eksponencijalne na strogo ne-eksponencijalnu približavanjem temperaturi ukočivanja još nije objašnjen. Dosta uspješan pokušaj prilagodbe nategnute eksponencijalne funkcije na izmjereni proces



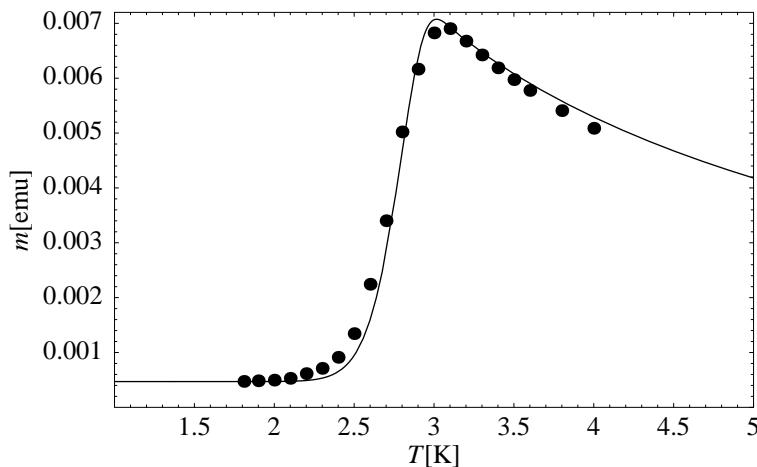
Slika 7.31: Relaksacija magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata za četvrtou rezonantno polje prikazana kao $m(\sqrt{t})$ [Beiter 04].

relaksacije učinjen je u sklopu teorijskog istraživanja utjecaja dislokacija na tuneliranje spina [Garanin 02a].

Tablica 7.5: Načini relaksacije s kvantnim tuneliranjem spina u Mn_{12} -acetatu pri prvom i nultom rezonantnom polju.

N	toplinski potpomognuto	tuneliranjem potpomognuto	"????"
1	$T < 2.0\text{K}$	$2.0\text{K} \leq T \leq 2.1\text{K}$	$2.1 < T < 3.25\text{K}$
0	$T < 2.3\text{K}$	$2.3\text{K} \leq T \leq 2.6\text{K}$	$2.6 < T < 3.5\text{K}$

Budući da transverzalno magnetsko polje, to jest ono okomito na os lakog magnetiziranja, utječe na brzinu relaksacije, kako je razmotreno u poglavlju 3.2, mjerili smo petlje histereze monokristala nagnutog svojom osi anizotropije pod kutom θ s obzirom na magnetsko polje. Skokovi na histerezi se javljaju kad su komponente polja u smjeru osi anizotropije monokristala jednake rezonantnim vrijednostima kod nenagnutog kristala, što znači da rezonantni uvjet i dalje određuje longitudinalna komponenta polja $H \cos \theta$. Pored toga, visina skokova znatno je veća kod nagnutog kristala, a isto tako i površina pod lorentzianom derivacije magnetizacije po polju u ovisnosti o polju po petlji histereze (analogno slici 7.25). To govori da transverzalno polje $H \sin \theta$ utječe na brzinu tuneliranja. Van rezonancije nagibi u $M(H)$ su približno isti kao i kad nema transverzalnog polja, što pokazuje da je utjecaj transverzalnog



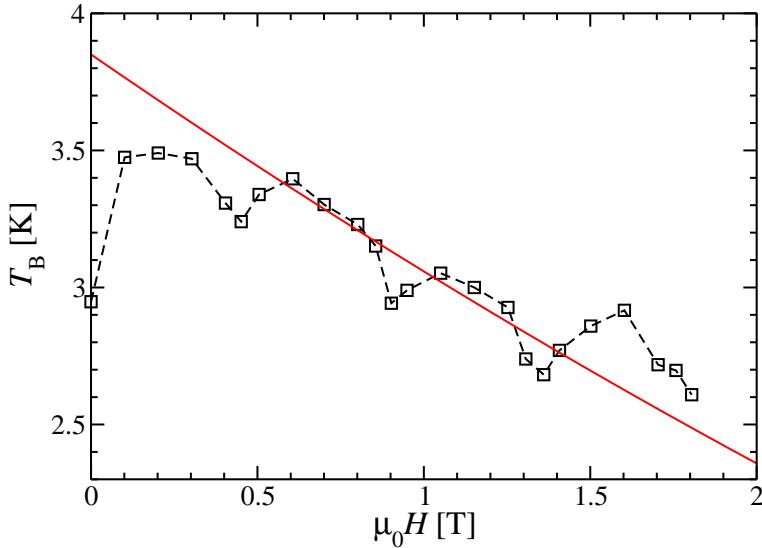
Slika 7.32: Izmjerene točke i izračunata linija ovisnosti magnetskog momenta monokristala Mn₁₂-acetata o temperaturi za primijenjeno polje od 0.01T nakon hlađenja bez polja (ZFC).

polja najveći pri rezonantnom tuneliranju. Mjerili smo i relaksacije magnetizacije nagnutih kristala. Uočeno je povećanje brzine relaksacije s povećanjem transverzalnog polja ako smo u rezonantnom uvjetu za longitudinalno polje, a manje povećanje ako smo van rezonantnog uvjeta. No, kvantitativno proučavanje teško je ostvariti pomoću naše metode/uređaja. Kod mjerena histereza problematično je što se promjenom magnetskog polja mijenja i longitudinalna komponenta $H \cos \theta$ i transverzalna komponenta $H \sin \theta$ pa ne možemo proučavati utjecaj stalnih transverzalnih polja na širine rezonancija i druge pojave. Kod mjerena relaksacije nagnutog kristala teško je pak točno iskombinirati vertikalnu i horizontalnu izmjerenu komponentu magnetskog momenta monokristala. A ni nagib θ ne može se mijenjati kontrolirano.

Dodatno je zanimljivo razmotriti ZFC krivulju monokristala Mn₁₂-acetata. Za magnetski moment m monokristala čija je magnetizacija van ravnotežne vrijednosti vrijedi jednadžba

$$\frac{dm}{dT} = \frac{m - m_{eq}}{u\tau}, \quad (7.21)$$

gdje je m_{eq} ravnotežna vrijednost magnetskog momenta dana jednadžbom 3.6, $u = dT/dt = \text{konst.}$ je brzina promjene temperature, a τ relaksacijsko vrijeme dano jednadžbom 2.17. Jednadžba 7.21 nije tako jednostavna kako izgleda, jer m_{eq} i τ sadrže u sebi i polje i temperaturu. Unatoč svojoj složenosti, ta jednadžba se numerički može riješiti, i njeno rješenje $m(T)$ iznenađujuće dobro prolazi kroz mjerene točke, kako se vidi na slici 7.32. Parametri koji su pritom uzeti da bi se dobilo dobro preklapanje krivulje s točkama su $D = 0.57\text{K}$, $\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-7}\text{s}$ koji su dani svojstvima sustava, te parametar eksperimenta $u = 0.0015\text{Ks}^{-1}$



Slika 7.33: Ovisnost temperature ukočivanja o primijenjenom magnetskom polju za Mn_{12} -acetat. Puna linija je izračunata, a iscrtkana spaja izmjerene podatke.

i početna vrijednost momenta. Time smo pokazali da se i iz sasvim drugačijeg mjerjenja i računa koji uključuje magnetsku dinamiku mogu izvesti zaključci o konzistentnosti parametara Mn_{12} -acetata i okvira toplinske aktivacije.

Utjecaj primijenjenoga polja na visinu bedema razmotren u poglavlju 7.1 dao je za jednolične bedeme kvadratnu ovisnost temperature ukočivanja o polju, na način kako opisuje jednadžba 7.3. Ona je primjenjiva na Mn_{12} -acetat kao sustav identičnih spinskih jedinki, pa se zbog visine bedema u nultom polju od S^2D može pisati

$$T_B = \frac{S^2 D}{k \ln(\tau_E/\tau_0)} \left(1 - \frac{H}{20H_1}\right)^2. \quad (7.22)$$

Pri polju od $20H_1$ bedem iščezava, a $\mu_0 H_1 = 0.46\text{T}$. Na slici 7.33 prikazana je ovisnost temperature ukočivanja određene iz ZFC krivulja mjerениh pri raznim poljima te je ucrtana i funkcija $T_B(H)$ dana jednadžbom 7.22.

Izračunata krivulja dobro opisuje opći trend opadanja T_B s povećanjem $\mu_0 H$. Pritom je uzeto $\frac{S^2 D}{k \ln(\tau_E/\tau_0)} = 3.9\text{K}$ da bi se ona što bolje poklopila s podacima očitanim iz mjerjenja. Ako se uzme poznata vrijednost $S^2 D = 60\text{K}$, te eksperimentalno vrijeme jednog mjerjenja $\tau_E = 30\text{s}$, proizlazi konstanta $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-6}\text{s}$, što je u skladu s dosad objavljenim vrijednostima za Mn_{12} -acetat.

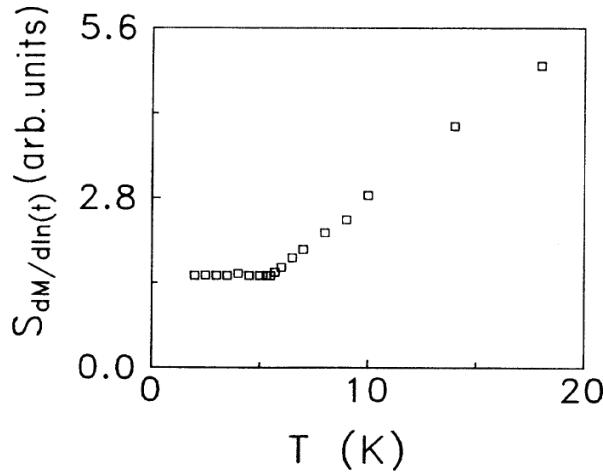
Od tog općeg trenda utjecaja primijenjenog polja na visinu bedema postoji i odstupanje u obliku lokalnih minimuma. Oni se javljaju pri istim poljima pri kojima i skokovi na

magnetskim histerezama. Minimumi su posljedica dodatnog mehanizma relaksacije kvantnim tuneliranjem spina što dodatno pomiče ZFC krivulju prema nižim temperaturama zbog ubrzavanja ukupne relaksacije. Ovdje je također izraženo rezonantno svojstvo tuneliranja na makroskopskoj skali. Osim kod monokristala, ovakvo rezonantno ponašanje uočeno je i na praškastom uzorku usmjerenom u jakom polju te potom zaledenom [Pajić 99b]. Ondje je minimum nešto širi od ovog kod monokristala, što se može pripisati neidealnoj usmjerenoosti mikrokristalića iz praha čime u uvjet rezonancije ulazi komponenta primijenjenog magnetskog polja koja je duž osi mikrokristalića.

Spin magnetskih nanočestica mnogo je veći od molekulskog, pa čak i kad se radi o antiferomagnetskim česticama. Zbog gustih energijskih razina nije lako primijetiti rezonantna svojstva u brzini relaksacije u ovisnosti o polju. Osim toga, čestice su međusobno različitih visina bedema, a stoga i svojstvenih energija spinskih stanja, tako da se eventualna poklapanja energija s dviju strana bedema ne ostvaruju za sve čestice pri istom primijenjenom polju. No, pri polju nula poklapanje energijskih razina ostvareno je u svim česticama, pa bi se oko njega i mogao opaziti lokalni minimum u ovisnosti $T_B(H)$. Upravo to je i uočeno u feritinskim nanomagnetima [Friedman 97], zahvaljujući tome što su te magnetske čestice uske raspodjele po volumenu i relativno manjeg spina jer su među sitnjima ($\sim 4\text{nm}$) i jer su antiferomagnetske. Kod naših čestica bakrova ferita promjera 6.5nm nismo primijetili pad temperature ukočivanja približavanjem polju nula koji bi odgovarao ovakvoj rezonantnoj pojavi.

Kod naših $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica i amorfne $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitine kvantno tuneliranje magnetizacije nije vidljivo tako neposredno u mjerljima, kao što je slučaj kod jednomolekulskog nanomagneta. Tuneliranje bi najlakše bilo uočiti kao prestanak opadanja brzine relaksacije s opadanjem temperature, što bi značilo da se sustav više ne ponaša po zakonu toplinske aktivacije, a tuneliranje baš ima svojstvo neovisnosti o temperaturi. Najčešće se za uočavanje tuneliranja traži temperaturno neovisan dio u $S(T)$ ovisnosti, kakav je primjerice vidljiv na slici 7.34 za FeTb neuređeni magnet [Tejada 93], a slično se javlja i u feritinu [Tejada 94], samo pri nižoj temperaturi, kao i u mnogim drugim nanočestičnim uzorcima.

Temperatura T_Q ispod koje bi trebalo biti uočljivo tuneliranje magnetizacije antiferomagnetskih čestica dana je jednadžbom 3.20. Za materijale s popriličnom anizotropijom ($K \simeq 10^6 \text{ Jm}^{-3}$) T_Q dostiže temperature i od nekoliko kelvina [Barbara 90, Gunther 95, Chudnovsky 98]. U feromagnetskim nanočesticama temperatura prijelaza je nešto niža, što



Slika 7.34: Ovisnost magnetske viskoznosti o temperaturi za FeTb [Tejada 93].

je i teorijski predviđeno [Chudnovsky 88] i za njih je T_Q ispod ~ 0.1 K. Kod antiferomagnetskih čestica temperatura je viša jer se kao odlučujuće javlja polje izmjene koje je mnogo jače od polja anizotropije. U nešto većim feromagnetskim česticama uočeno je i tuneliranje domenskih zidova [Paulsen 92], što je također zanimljiva tema unutar makroskopskog tuneliranja, no mi nemamo takav sustav.

Prema navedenim izračunima (jednadžbe 3.19 i 3.20) kod naših nanočestica bakrova ferita kvantno tuneliranje magnetizacije bilo bi vidljivo ispod $T_Q \sim 1$ K, a kod slitine ispod $T_Q \sim 0.1$ K. Te su nam temperature laboratorijski nedostizne, pa ne možemo eksperimentalno provjeriti ovo predviđanje.

Zgodno je pogledati na koji način se magnetska viskoznost uzorka smanjuje s približavanjem najnižim temperaturama. Kod $Cu_xFe_{3-x}O_4$ nanočestica imamo ne baš glatko poslagane točke (vidjeti sliku 7.19). To može biti posljedica nereda površinskog sloja i njegova međudjelovanja s unutrašnjim dijelom, a frustracije površinskih atoma mogu voditi i na veliku osjetljivost o načinu hlađenja uzorka prije mjerena relaksacije. Stoga i magnetska viskoznost može pokazivati odstupanja od glatkoće ovisnosti. To predstavlja dodatan problem pri uočavanju kvantnog tuneliranja magnetizacije na ovaj način, a posljedica je nehomogenosti i neidealnosti nanočestice. S druge strane, kod slitine $Hf_{57}Fe_{43}$ izmjerena $S(T)$ ovisnost je vrlo glatka (vidjeti umetak na slici 7.20). Ovisnost je ispod 5K oblika $S(T) = aT^2 + b$. Kvadratna ovisnost magnetske viskoznosti o temperaturi posljedica je toplinske aktivacije momenata preko bedema anizotropije, pri čemu jedan faktor T dolazi od kritične visine bedema U_c , a drugi faktor T je sadržan u raspodjeli $q(U_c)$ (vidjeti jednadžbe 7.10 i 7.11 na stranici 114). Još očiglednije, $S \propto T^2$ proizlazi iz $S \propto V_B$ (jednadžba 7.14) i $V_B \propto T$.

(jednadžba 7.15 na stranici 119) u modelu toplinske relaksacije magnetizacije nanočestica raspodijeljenih po volumenu. Konstantan član b različit od nule nikako se ne može izuzeti pri opisu mjereneh točaka. Ta ekstrapolacija pokazuje da pri $T = 0$ postoji konačno velika brzina logaritamske relaksacije. Ona može biti znak tuneliranja magnetizacije koje se odvija neovisno o tome ima li dovoljno toplinske energije. No, strogi zaključak o njegovu postojanju ipak ne možemo izvesti iz ekstrapoliranja provedenih mjerena, već bi to mjereno trebalo i obaviti.

7.10 Daljnje želje i mogućnosti

Istraživanja makroskopskih magnetskih svojstava različitih sustava u ovome radu dala su neke svoje slike o mikroskopskom svijetu triju vrsta nanomagneta. One su nikle i na temelju mnogih teorijskih predviđanja, a konzistentne su i s mnogim drugim mjerjenjima. No, mnoga neodgovorena pitanja ne daju mirovati.

Uočavanje tuneliranja magnetizacije u sustavu nanočestica kontroverzno je pitanje. Za naše proučavane sustave trebalo bi mjeriti na nižim temperaturama. Osim toga, zamjena nekih atoma omogućava povećanje gustoće anizotropije, a time i povećanje temperature prijelaza u kvantni režim. U tome je posebno zanimljiva mogućnost nanošenja drugačije strukture na površinu nanočestica te njen utjecaj na ukupnu anizotropiju. A to pak omogućava utjecanje na pomak izmjene, što je dosta važno ako se želi proizvesti novi oblik pamćenja magnetizacije, odnosno magnetske memorije.

Kompleksnost nanočestice očituje se i u njenom magnetskom osnovnom stanju. Za detalje strukture jezgra-omotač potrebna je korelacija i sa strukturnim mjerjenjima. Magnetska mikroskopija ograničena je na razlučivanje od 1-2nm, osim mikroskopije magnetskom silom, s kojom bi pak problem bio grbavost površine. Zbog nedovoljne preciznosti za određivanje spinske strukture potrebna je kombinacija sa spektroskopskim mjerjenjima i interpretacijama.

Isto tako, u kristalu jednomolekulskoga magneta treba sličnim metodama odrediti strukturu defekata radi prepoznavanja njihove uloge u tuneliranju spina, koja je također kontroverzna. I ne samo otkrivanja uloge, već i namjernog izazivanja defekata radi podešavanja svojstava pogodnih za tuneliranje. Kod toga još treba spomenuti i izazov sinteze novih molekula u kojima drugačija struktura magnetskih atoma može dovesti do više anizotropije s ciljem pomicanja zanimljivih pojava prema višim temperaturama i drugačijih međudjelovanja

odgovornih za aktivaciju i tuneliranje. Primjerice, zamjena nekih iona mangana u spoju Mn_{12} -acetata ionima kobalta ili bakra dovodi do povećanja temperature ukočivanja i promjene brzine relaksacije [Giri 03]. Pritom kemija ima nezamjenjivu ulogu, kao i kvantni račun koji treba pomoći u predviđanju i objašnjavanju dobivenih sustava i izmjerениh svojstava. Stvaranje razrijeđenih sustava jednomolekulskih magneta otvorilo bi mogućnost i pojedinačnog adresiranja spinova. Noviji primjer Cr_7Ni pokazuje poboljšanu koherentnost i mogućnost korištenja kao q-bit ili kvantnih logičkih vrata [Wernsdorfer 07].

Kod takvih sustava zanimljivo je pitanje dinamike pojedinačnih spinova. Za promatranje ultra-brzog razvoja s vremenom razvijene su spektroskopske metode koje koriste sinkrotronsko zračenje, a ono je također primjenjivo i za spinski ovisnu mikroskopiju i drugo [Sinković 07].

Supravodljivost uočena u Hf-Fe sustavu pobuđuje želju za istraživanjem slitine u kojoj bi se ona pojavila zajedno s magnetskim nakupinama. To je zanimljivo zbog mnogih otvorenih pitanja u vezi koegzistencije supravodljivosti i magnetskog uređenja (u ovom slučaju srednje-dosežnog). A kvantno tuneliranje magnetizacije u supravodljivom sustavu zvuči još privlačnije. Nadalje, gigantski magnetootpor u sličnoj slitini Cu-Co sustava ukazuje na raspršenje na magnetskim nakupinama [Berkowitz 92]. Magnetske nanočestice pokazuju tunelirajući magnetootpor povezan sa spinskim nakupljanjem [Yakushiji 05].

Magnetske nakupine, po svemu sudeći, nalaze se i u rutenokupratu Ru1222 [Živković 07]. One pokazuju superparamagnetsko ponašanje s ukočivanjem. Problem je složeniji nego kod ovdje obrađenih nanomagneta jer se naizmjenično ponavljaju "supravodljive" ravnine s ionima bakra i "magnetske" ravnine s ionima rutenija, pa je pitanje kako se ostvaruju magnetske nakupine te što se sveukupno događa u kristalu.

Ta i mnoga druga pitanja otvaraju se nakon detaljnih proučavanja magnetske relaksacije nanomagneta kao procesa, te uočavanja njenih mogućnosti i nemogućnosti kao metode. Očito je potreban interdisciplinaran pristup problematici.

Poglavlje 8

Zaključak

Tri skupine nanomagneta proučavanih u ovome radu (magnetske nanočestice $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, jednomolekulski magneti Mn_{12} -acetat i Mn_{12} -formijat, nanometarske magnetske nakupine u amorfnoj slitini $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$) pokazuju koliko međusobnih sličnosti, toliko i razlika. Svima je zajedničko ponašanje superparamagnetsko fluktuiranje iznad temperature ukočivanja svojstvene svakom sustavu i ukočivanje magnetskih momenata ispod nje te toplinska aktivacija momenata preko potencijalnoga bedema anizotropije. Tomu u prilog idu mjerena ZFC i FC krivulja, magnetske histereze i spore relaksacije magnetizacije, ali i poznavanje strukture te drugih svojstava i rezultata.

Za temperaturu ukočivanja magnetskih nanočestica i nakupina u slitini uočili smo logaritamsko opadanje s primjenjenim magnetskim poljem. To je različito od ovisnosti izmjerene kod Mn_{12} -acetata, što upućuje na raspodjelu po visinama bedema kao uzrok logaritamskoj ovisnosti.

Ta raspodjela omogućuje razumjeti i uočenu eksponencijalnu ovisnost njihova koercitivnog polja o temperaturi, s čime je povezano i polje ireverzibilnosti. Magnetske histereze nanočestica i slitine međusobno su vrlo slične i gotovo jednako se ponašaju s promjenom temperature, što nam govori da u oba sustava imamo raspodjelu po visinama bedema anizotropije. Njima nasuprot, histereza Mn_{12} -acetata pokazuje oštре skokove na određenim poljima koji su bili objašnjeni tuneliranjem spina, njegovom kvantizacijom i histerezom jednomolekulskog podrijetla.

Histereze nanočestica mjerene ispod određene temperature nakon hlađenja u primjenjenom polju pomaknute su s obzirom na one mjerene nakon hlađenja bez polja. Pojava je pripisana takozvanom pomaku izmjene, međudjelovanju između ferimagnetske unu-

trašnjosti čestice i drugačije (ne)uređenog površinskog sloja. Kod magnetskih nakupina u slitini $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ takve pomake nismo uočili, što ukazuje na "homogenije" magnetsko uređenje u tim nanometarskim nakupinama. Isto tako, u slitini je isključeno prisustvo spinskoga stakla. S druge strane, kod nanočestica postoje naznake da se ono javlja na njihovu površinskom sloju.

Izmjerena eksponencijalna relaksacija magnetizacije Mn_{12} -acetata potvrđuje jednoličnost bedema anizotropije, a odstupanje od eksponencijalne pri rezonantnim magnetskim poljima objašnjeno je tuneliranjem spina. Kod nanočestica i magnetskih nakupina u slitini relaksacija je logaritamska u mjerim vremenskim intervalima pri svim mjerim temperaturama. Ona je posljedica raspodjele magnetskih momenata po visinama bedema. Iz temperaturne ovisnosti magnetske viskoznosti izračunali smo tu raspodjelu koristeći model klasične relaksacije. Time se daju novi poticaji za istraživanje magnetske relaksacije slitina blizu dugodosežnog uređenja. Dodatne nepoznanice su nepravilni oblici nakupina i njihovo međudjelovanje.

Kvantno tuneliranje spina uočili smo u Mn_{12} -acetatu u svim vrstama provedenih makroskopskih magnetskih mjerena. Ono se uočava kao dodatni mehanizam relaksacije pored toplinske aktivacije pri određenim longitudinalnim poljima. Na doprinos tuneliranju u ukupnoj relaksaciji utječe i transverzalna komponenta polja. Kod nanočestica bakrova ferita provedena mjerena nisu omogućila uočavanje tuneliranja magnetskih momenata. No, barem su omogućila postaviti potrebne kriterije za njegovo uočavanje i istaknula dodatne probleme koji bi zamagljivali njegovu pojavu. U $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitini ekstrapolacija magnetske viskoznosti na niže temperature od mjerene ukazuje na moguću pojavu tuneliranja magnetizacije, pa je slitina poželjan kandidat za daljnju potragu budući da mjerena ne pokazuju postojanje površinskog nereda i sličnih nepravilnosti i složenosti. Novi spoj Mn_{12} -formijat pokazao je približno jednaku anizotropiju kao acetatna inačica, no s drugačijom histerezom i ZFC krivuljom koje ukazuju na mogući nered.

Iz magnetskih mjerena određeno je cijepanje u nultom polju molekule Mn_{12} -acetata od 0.61K. Nadalje, izračunat je najveći volumen magnetskih nakupina u slitini koji bi odgovarao kugli promjera oko 7.5nm. Još jedan kvantitativan rezultat su efektivne gustoće anizotropije nanočestica, koje ispadaju veće nego kod istog masivnog materijala, što je posljedica površinskih učinaka. Osim toga, anizotropija je veća kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nego kod CuFe_2O_4 .

Usporednim istraživanjem triju skupina nanomagneta, ali i različitih sustava i struktura unutar pojedine skupine, došli smo do zanimljivih razlika i sličnosti u magnetskim procesi-

ma koji se u njima odvijaju. Modeli razvijeni i primijenjeni za jednu skupinu nanomagneta rasvjetljavaju magnetsko ponašanje druge skupine nanomagneta. Unatoč brojnim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima, kako u navedenoj literaturi, tako i u ovome radu, zadržale su se mnoge nejasnoće i dvojbe. Ovaj rad poticaj je i za daljnje istraživanje radi boljeg razumijevanja klasične i kvantne magnetske relaksacije u različitim nanomagnetima usporedbom sličnosti i razlika u njihovim magnetskim svojstvima i procesima.

Literatura

- [Aharoni 92] A. Aharoni, Susceptibility resonance and magnetic viscosity, Phys. Rev. B **46** (1992) 5434-5441
- [Arnaudas 92] J. I. Arnaudas, A. Del Moral, P. A. J. De Groot, Hysteretic behaviour of amorphous $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Cu}$ random anisotropy magnets, J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 115-116
- [Arnaudas 93] J. I. Arnaudas, A. del Moral, C. de la Fuente, P. A. J. de Groot, Observation of mesoscopic quantum tunneling of the magnetization in systems with strong random magnetic anisotropy, Phys. Rev. B **47** (1993) 11924-11934
- [Ashcroft 75] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1975.
- [Awschalom 92a] D. D. Awschalom, D. P. DiVincenzo, J. F. Smyth, Macroscopic Quantum Effects in Nanometer-Scale Magnets, Science **258** (1992) 414-421
- [Awschalom 92b] D. D. Awschalom, J. F. Smyth, G. Grinstein, D. P. DiVincenzo, D. Loss, Macroscopic Quantum Tunneling in Magnetic Proteins, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3092-3095
- [Babić 08] E. Babić i suradnici, istraživanje u tijeku.
- [Bajpai 91] A. Bajpai, A. Banerjee, Characterization of the metastable magnetic phase of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ using non-linear susceptibility, J. Phys.: Condens. Matter **13** (1991) 637-647
- [Bajpai 00] A. Bajpai, A. Banerjee, Superparamagnetism in polycrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ samples: Low-field susceptibility measurements, Phys. Rev. B **62** (2000) 8996-9004
- [Bakonyi 05] I. Bakonyi, Atomic volumes and local structure of metallic glasses, Acta Mater. **53** (2005) 2509-2520
- [Bal 04] M. Bal, J. R. Friedman, Y. Suzuki, K. M. Mertes, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, N. Avraham, E. Zeldov, Photon-induced mag-

- netization reversal in the Fe₈ single-molecule magnet, Phys. Rev. B **70** (2004) 100408R (4pp)
- [Barbara 90] B Barbara, E. M. Chudnovsky, Macroscopic quantum tunneling in antiferromagnets, Phys. Lett. A **145** (1990) 205-208
- [Barbara 99] B. Barbara, L. Thomas, F. Lointi, I. Chiorescu, A. Sulpice, Macroscopic quantum tunneling in molecular magnets, J. Magn. Magn. Mater. **200** (1999) 167-181
- [Barbara 00] B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, Mesoscopic Spin Tunneling in Molecular Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. **69A** (2000) 383-394
- [Barco 99] E. del Barco, J. M. Hernandez, M. Sales, J. Tejada, H. Rakoto, J. M. Broto, E. M. Chudnovsky, Spin-phonon avalanches in Mn₁₂ acetate, Phys. Rev. B **60** (1999) 11898-11901
- [Barra 97] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet: Understanding quantum tunneling of the magnetization, Phys. Rev. B **56** (1997) 8192-8198
- [Bastos 02] C. S. M. Bastos, M. Bahiana, W. C. Nunes, M. A. Novak, D. Altbir, P. Vargas, M. Knobel, Role of the alloy structure in the magnetic behavior of granular systems, Phys. Rev. B **66** (2002) 214407 (8pp)
- [Bean 59] C. P. Bean, J. D. Livingston, Superparamagnetism, J. Appl. Phys. **30** (1959) S120-129
- [Beiter 04] J. Beiter, Quantentunneln der Magnetisierung in Mn₁₂-Acetat, Diplomski rad, Zavod za fiziku čvrstog stanja, Tehničko sveučilište u Beču, 2004. Dijelom je izrada obavljena i na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu.
- [Bellessa 99] G. Bellessa, N. Vernier, B. Barbara, D. Gatteschi, Phonon-Assisted Tunneling in High-Spin Molecules: Experimental Evidence, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 416-419
- [Berkowitz 92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3745-3748
- [Berry 84] M. V. Berry, Quantal phase factors accompanying adiabatic changes, Proc. R. Soc. Lond. A **392** (1984) 45-57
- [Bessais 92] L. Bessais, L. B. Jaffel, J. L. Dormann, Relaxation Time of Fine Magnetic Particles in Uniaxial Symmetry, Phys. Rev. B **45** (1992) 7805-7815

- [Bitoh 93] T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane, S. Chikazawa, Linear and Nonlinear Susceptibilities in Cu₉₇Co₃ Alloy for Ferromagnetic Fine Particles in Metallic Matrix: Comparison with Spin Glass Au₉₆Fe₄ Alloy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2583-2586
- [Bitter 31] F. Bitter, Magnetization and the Magneto-caloric Effect, *Phys. Rev.* **38** (1931) 528-548
- [Blundell 01] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 2001.
- [Bokacheva 00] L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, Crossover between Thermally Assisted and Pure Quantum Tunneling in Molecular Magnet Mn₁₂-Acetate, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4803-4806
- [Brown 63] W. F. Brown, Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle, *Phys. Rev.* **130** (1963) 1677-1686
- [Buschow 81] K. H. J. Buschow, A. M. van der Kraan, Magnetic properties of amorphous rare-earth-Iron alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* **22** (1981) 220-226
- [Caldeira 81] A. O. Caldeira, A. J. Leggett, Influence of Dissipation on Quantum Tunneling in Macroscopic Systems, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 211-214
- [Caneschi 98] A. Caneschi, T. Ohm, C. Paulsen, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, Quantum tunneling of the magnetic moment in manganese and iron molecular clusters, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 1330-1336
- [Caneschi 99] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M. A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, The molecular approach to nanoscale magnetism, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 182-201
- [Chantrell 80] R. W. Chantrell, J. Popplewell, S. W. Charles, The coercivity of a system of single domain particles with randomly oriented easy axes and a distribution of particle size, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1123-1124
- [Chinnasamy 01] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108 (6 pp)
- [Chiolero 98] A. Chiolero, D. Loss, Macroscopic Quantum Coherence in Molecular Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 169-172

- [Chudnovsky 88] E. M. Chudnovsky, L. Gunther, Quantum tunneling of magnetization in small ferromagnetic particles, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 661-664
- [Chudnovsky 93] E. M. Chudnovsky, Mesoscopic spin tunneling in random magnets, Phys. Rev. B **47** (1993) 9102-9104
- [Chudnovsky 98] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1998.
- [Chudnovsky 01] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, Spin Tunneling via Dislocations in Mn₁₂ Acetate Crystals, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 187203 (4pp)
- [Clemente-León 99] M. Clemente-León, H. Soyer, C. Mingotaud, C. J. Gómez-Garcia, E. Coronado, P. Delhaès, Magnetic LB films based upon polyoxometalate clusters and single molecule nanomagnets, Synthetic Metals **103** (1999) 2263-2264
- [Coles 78] B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian, R. H. Taylor, The role of finite magnetic clusters in Au-Fe alloys near the percolation concentration, Phil. Mag. B **37** (1978) 489-498
- [Cornia 03] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, Direct Observation of Single-Molecule Magnets Organized on Gold Surfaces, Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003) 1645-1648
- [Crangle 91] J. Crangle, Solid State Magnetism, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- [Cresswell 90] A. Cresswell, D. I. Paul, Coercivity and switching behavior of amorphous magnets, J. Appl. Phys. **67** (1990) 398-404
- [Dedkov 02] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger, G. Güntherodt, Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe₃O₄ by spin-resolved photoelectron spectroscopy, Phys. Rev. B **65** (2002) 064417 (5 pp)
- [Dobrynin 05] A. N. Dobrynin, D. N. Levlev, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, S. Q. Zhou, A. Vantomme, E. Piscopiello, G. van Tendeloo, Critical size for exchange bias in ferromagnetic-antiferromagnetic particles, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 012501 (3pp)
- [Eftaxias 07] E. Eftaxias, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, A Monte Carlo Study of the Exchange Bias Effects in Magnetic Nanoparticles With Ferromagnetic Core / Antiferromagnetic Shell Morphology, Mod. Phys. Lett. B **21** (2007) 1169-1177

- [Evangelisti 99] M. Evangelisti, J. Bartolome, F. Luis, Experimental evidence of multiple magnetic relaxation processes in Mn₁₂ acetate and Mn₁₂ 2-Cl benzoate, Sol. Stat. Commun. **112** (1999) 687-691
- [Föll] H. Föll, Hiperskripta dostupna na
http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
- [Fominaya 97] F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, A. Caneschi, Heat Capacity Anomalies Induced by Magnetization Quantum Tunneling in a Mn₁₂O₁₂-Acetate Single Crystal, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1126-1129
- [Franco 04] V. Franco, A. Conde, Thermal effects in a Stoner-Wohlfarth model and their influence on magnetic anisotropy determination, J. Magn. Magn. Mater. **278** (2004) 28-38
- [Frei 57] E. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles, Phys. Rev. **106** (1957) 446-455
- [Friedman 96] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, Macroscopic Measurement of Resonant Magnetization Tunneling in High-Spin Molecules, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3830-3833
- [Friedman 97] J. R. Friedman, U. Voskoboynik, M. P. Sarachik, Anomalous magnetic relaxation in ferritin, Phys. Rev. B **56** (1997) 10793-10796
- [Friedman 98] J. R. Friedman, Quantum tunneling and classical barrier reduction for a mesoscopic spin, Phys. Rev. B **57** (1998) 10291-10294
- [Fu 04] L.-B. Fu, S.-G. Chen, B. Hu, Landau-Zener tunneling with many-body quantum effects in crystals of molecular magnets, Phys. Lett. A **323** (2004) 460-464
- [Fujiki 81] S. Fujiki, S. Katsura, Nonlinear Susceptibility in the Spin Glass, Prog. Theor. Phys. **65** (1981) 1130-1144
- [Furić 92] M. Furić, Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerena u fizici, Školska knjiga, Zagreb, 1992.
- [Garanin 97] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, Thermally Activated Resonant Magnetization Tunneling in Molecular Magnets: Mn₁₂Ac and others, Phys. Rev. B **56** (1997) 11102-11118
- [Garanin 02a] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, Dislocation-induced spin tunneling in Mn₁₂-acetate, Phys. Rev. B **65** (2002) 094423

- [Garanin 02b] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, Tunneling and EPR linewidths due to dislocations in Mn₁₂ acetate, *Eur. Phys. J. B* **29** (2002) 3-7
- [Garcia 98] J. García-Otero, A.J. García-Bastida, J. Rivas, Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles, *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 377-383
- [Garg 93] A. Garg, Have resonance experiments seen macroscopic quantum coherence in magnetic particles?, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4249-4252
- [Gatteschi 94] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, Large Clusters of Metal Ions: The Transition from Molecular to Bulk Magnets, *Science* **265** (1994) 1054-1058
- [Gatteschi 06] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 2006.
- [George 06] M. George, A. M. John, S. S. Nair, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe₂O₄ powders, *J. Magn. Magn. Mater.* **302** (2006) 190-195
- [Giri 03] S. Giri, A. Bhaumik, H. Nakamura, The effect of cobalt and copper substitution in Mn₁₂-ac, *J. Magn. Magn. Mater.* **267** (2003) 7-12
- [Goldenfeld 92] N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group*, Addison-Wesley, SAD, 1992.
- [Gomes 98] A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, Specific heat and magnetic relaxation of the quantum nanomagnet Mn₁₂Ac, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5021-5024
- [Gorham 05] N. T. Gorham, R. C. Woodward, T. G. St. Pierre, B. D. Terris, S. Sun, Apparent magnetic energy-barrier distribution in FePt nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **295** (2005) 174-176
- [Goya 98a] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. H. Jiang, Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1101-1108
- [Goya 98b] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, Superparamagnetic transition and local disorder in CuFe₂O₄ nanoparticles, *NanoStructured Materials* **10** (1998) 1001-1011
- [Goya 00] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. H. Jiang, Magnetic irreversibility and relaxation in CuFe₂O₄ nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **218** (2000) 221-228

- [Goya 04] G. F. Goya, M. P. Morales, Field Dependence of Blocking Temperature in Magnetite Nanoparticles, *J. Metastabl. Nanocrystall. Mater.* **20-21** (2004) 673-678
- [Grover 97] L. K. Grover, Quantum Computers Can Search Arbitrarily Large Databases by a Single Query, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4709-4712
- [Gunther 95] L. Gunther, B. Barbara, Eds., *Quantum Tunneling of Magnetisation - QTM'94*, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1995.
- [Hadjipanayis 81] G. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer, B. Brandt, Rare-earth-rich metallic glasses: I. Magnetic hysteresis, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 3349-3354
- [Hartmann-Boutron 95] F. Hartmann-Boutron, A simple Derivation of the Tunneling Splitting for Large Quantum Spins, *J. Phys. I France* **5** (1995) 1281-1300
- [Hartmann-Boutron 96] F. Hartmann-Boutron, P. Politi, J. Villain, Tunneling and magnetic relaxation in mesoscopic molecules, *Int. J. Mod. Phys. B* **10** (1996) 2577-2637
- [Hellwege 84] K. H. Hellwege, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Magnetic Oxides and Related Compounds part 2, Landolt-Bornstein, 1984
- [Hennion 97] M. Hennion, L. Pardi, I. Mirebeau, E. Suard, R. Sessoli, A. Caneschi, Neutron study of mesoscopic magnetic clusters: $Mn_{12}O_{12}$, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8819-8827
- [Hernandez 97] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, Evidence for resonant tunneling of magnetization in Mn_{12} acetate complex, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5858-5865
- [Hernando 03] A. Hernando, *Europhys. News*, Magnetism in nanocrystals, **34** (2003) 232-234
- [Hill 98] S. Hill, J. A. A. J. Perenboom, T. Stalcup, N. S. Dalal, T. Hathaway, J. S. Brooks, Single crystal EPR of Mn_{12} -acetate clusters, *Physica B* **246-247** (1998) 549-552
- [Hill 02] S. Hill, S. Maccagnano, K. Park, R. M. Achey, J. M. North, N. S. Dalal, Detailed single-crystal EPR line shape measurements for the single-molecule magnets Fe_8Br and Mn_{12} -acetate, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 224410 (10 pp)
- [Hill 03] S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, Quantum Coherence in an Exchange-Coupled Dimer of Single-Molecule Magnets, *Science* **302** (2003) 1015-1018
- [Hsieh 03] C. T. Hsieh, J. T. Lue, Anisotropy-induced quantum superparamagnet state in cobalt-ferrite nanoparticles at low temperatures, *Phys. Lett. A* **316** (2003) 329-335

- [Hu 04] J. Hu, G. Jin, A. Hu, Y. Ma, Temperature dependence of exchange bias and coercivity in ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers, *Eur. Phys. J. B* **40** (2004) 265–271
- [Iglesias 96] O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta, Ll. Balcells, Energy barrier distributions in magnetic systems from the $T \ln(t/\tau_0)$ scaling, *Z. Phys. B* **100** (1996) 173-178
- [Jiang 99] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, Magnetic properties of nanostructured CuFe_2O_4 , *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 4063-4078
- [Jurić 06] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, New Heterometallic (Cu^{II} and Cr^{III}) Complexes – First Crystal Structure of an Oxalate-Bridged Ferromagnetically Coupled $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ System, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006** (2006) 2701-2710
- [Jurić 07a] M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, Structure, stacking interactions and magnetism of compounds with oxalate-bridged dinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ and $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}$ units, *Polyhedron* **26** (2007) 659-672
- [Jurić 07b] M. Jurić, Novi oksalatni sustavi prijelaznih metala s mono- i polinuklearnim jedinkama - priprava i svojstva, Doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [Jurić 08] M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, B. Kaitner, Supramolecular motifs and solvatomorphism within the compounds $[\text{M}(\text{bpy})_3]_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ; $n = 11$, 12). Syntheses, structures and magnetic properties, *Dalton Trans.* **2008** (2008) 742-754
- [Kaganov 81] M. I. Kaganov, Electrons, phonons, magnons, Mir Publishers, Moskva, 1981
- [Kahn 93] O. Kahn, Molecular Magnetism, Wiley-VCH, SAD, 1993.
- [Katzgraber 02] H. G. Katzgraber, F. Pázmádi, C. R. Pike, K. Liu, R. T. Scalettar, K. L. Verosub, G. T. Zimányi, Reversal-Field Memory in the Hysteresis of Spin Glasses, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 257202 (4 pp)
- [Kilcoyne 95] S. H. Kilcoyne, W. Cywinski, Ferritin: a model superparamagnet, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 1466-1467
- [Kim 07] K. Kim, A. Ford, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao, K. R. Dunbar, Nanopatterning of Mn_{12} -acetate single-molecule magnet films, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 094306 (5 pp)

- [Kittel 49] C. Kittel, Physical Theory of Ferromagnetic Domains, Rev. Mod. Phys. **21** (1949) 541-583
- [Kittel 63] C. Kittel, Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- [Kittel 96] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [Kodama 96] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr, S. Foner, Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 394-397
- [Kodama 99] R. H. Kodama, Magnetic nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. **200** (1999) 359-372
- [Kolanović 96] M. Kolanović, D. Pajić, The Influence of Domain Structure on the Variation of Coercive Field and Maximum Magnetization of Fe_{77.5}B_{22.5} Amorphous Alloy, FIZIKA A **5** (1996) 133-140
- [Landau 32] L. Landau, Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen, Physik. Z. Sowjet. **1** (1932) 88-95 i Zur Theorie der Energieübertragung II, Physik. Z. Sowjet. **2** (1932) 46-49
- [Landau 61] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, Oxford-New York, 1960., (Elektromagnetika kontinualnih sredina, Beograd, 1961.)
- [Leggett 80] A. J. Leggett, Macroscopic Quantum Systems and the Quantum Theory of Measurement, Progress Theor. Phys. **69** (1980) 80-100
- [Leggett 87] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. P. A. Fisher, A. Garg, W. Zwerger, Dynamics of the dissipative two-state system, Rev. Mod. Phys. **59** (1987) 1-85
- [Leuenberger 99] M. N. Leuenberger, D. Loss, Spin relaxation in Mn₁₂-acetate, Europhys. Lett. **46** (1999) 692-698
- [Leuenberger 00a] M. N. Leuenberger, D. Loss, Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in Mn₁₂-acetate, Phys. Rev. B **61** (2000) 1286-1302
- [Leuenberger 00b] M. N. Leuenberger, D. Loss, Incoherent Zener tunneling and its application to molecular magnets, Phys. Rev. B **61** (2000) 12200-12203
- [Leuenberger 01] M. N. Leuenberger, D. Loss, Quantum computing in molecular magnets, Nature **410** (2001) 789-793

- [Linert 03] W. Linert, M. Verdaguer (Ur.), Molecular Magnets Recent Highlights, Special Edition of Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly **134** (2003), Springer-Verlag Wien New York, 2004.
- [Liou 85] S. H. Liou, G. Xiao, J. N. Taylor, C. L. Chien, Magnetic properties and hyperfine interactions of amorphous Fe-Hf alloys, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 3536
- [Lis 80] T. Lis, Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate, *Acta Cryst. B* **36** (1980) 2042-2046
- [Loss 92] D. Loss, D. P. DiVinzenzo, G. Grinstein, Suppression of Tunneling by Interference in Half-Integer-Spin Particles, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3232-3235
- [Luis 00] F. Luis, F. L. Mettes, J. Tejada, D. Gatteschi, L. J. de Jongh, Observation of Quantum Coherence in Mesoscopic Molecular Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4377-4380
- [Luis 02] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.-L. Maurice, A. Vaurès, Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 094409 (10pp)
- [Mamiya 98] H. Mamiya, I. Nakatani, Dynamic study of iron-nitride fine particle system: field dependence of the blocking temperature, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 966-967
- [Marohnić 07] Ž. Marohnić i suradnici, ac susceptibilnost Hf-Fe sustava, istraživanje u tijeku
- [Martínez 98] B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 181-184
- [Means 04] J. Means, V. Meenakshi, R. V. A. Srivastava, W. Teizer, Al. A. Kolomenskii, H. A. Schuessler, H. Zhao, K. R. Dunbar, Films of Mn₁₂-acetate deposited by low-energy laser ablation, *J. Magn. Magn. Mater.*, **284** (2004) 215–219
- [Meiklejohn 56] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* **102** (1956) 1413-1414
- [Mertes 01] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, Distribution of Tunnel Splittings in Mn₁₂ Acetate, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 227205 (4pp)

- [Mertes 03] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, Mn₁₂-acetate: a prototypical single molecule magnet, *Sol. Stat. Commun.* **127** (2003) 131–139
- [Mileković 06] T. Mileković, Magnetska svojstva nanočestičnog praha NiFe_{2-x}Al_xO₄, CuFe_{2-x}Al_xO₄ i CoFe_{2-x}Al_xO₄, x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 i 1, Diplomski rad, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [Miller 01] J. S. Miller, Unsolved mysteries in molecule-based magnets – a personal view, *Polyhedron* **20** (2001) 1723-1725
- [Montgomery 31] C. G. Montgomery, The magnetization of colloidal suspensions, *Phys. Rev.* **38** (1931) 1782
- [Morrish 81] A. H. Morrish, K. Haneda, Magnetic structure of small NiFe₂O₄ particles, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2496-2498
- [Müller 03] A. Müller, S. Roy, En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science, *Coord. Chem. Rev.* **245** (2003) 153-166
- [Mumtaz 07] A. Mumtaz, K. Maaza, B. Janjua, S. K. Hasanain, M.F. Bertino, Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **313** (2007) 266-272
- [Mydosh 93] J. A. Mydosh, Spin Glasses: an Experimental Introduction, Taylor & Francis, London-Washington DC, 1993.
- [Nedkov 00] I. Nedkov, Supermaterials, u: R. Cloots et al. (Ed.), Science Serie II Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 8, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- [Néel 55] L. Néel, Some Theoretical Aspects of Rock-Magnetism, *Adv. Phys.* **4** (1955) 191-243
- [Neumann 29] J. von Neumann, E. P. Wigner, Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen, *Physikalische Zeitschrift* **30** (1929) 467-470
- [Nogués 99] J. Nogués, I. K. Schuller, Exchange bias, *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 203-232
- [Nogués 05] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, Exchange bias in nanostructures, *Phys. Rep.* **422** (2005) 65-117

- [North 03] J. M. North, D. Zipse, N. S. Dalal, E. S. Choi, E. Jobilong, J. S. Brooks, D. L. Eaton, Semiconductive and photoconductive properties of the single-molecule magnets Mn_{12} -acetate and Fe_8Br_8 , Phys. Rev. B **67** (2003) 174407 (7 pp)
- [Novak 94] M. A. Novak, R. Sessoli, AC susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound: $Mn_{12}Ac$, u [Gunther 95].
- [Novosel 08] N. Novosel, D. Žilić, D. Pajić, M. Jurić, B. Perić, K. Zadro, B. Rakvin, P. Planinić, EPR and magnetization studies on single crystals of a heterometallic (Cu^{II} and Cr^{III}) complex: zero-field splitting determination, prihvaćeno u Solid State Sciences
- [Nunes 04] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems, Phys. Rev. B **70** (2004) 014419 (6 pp)
- [Ohm 98] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, Non-exponential relaxation in a Resonant Quantum Tunneling System of Magnetic Molecules, J. Low Temp. Physics **113** (1998) 1141-1146
- [Pajić 99a] D. Pajić, Kvantna magnetska histereza kod Mn_{12} -acetata, Diplomski rad, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1999.
- [Pajić 99b] D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštirović, Thermal Relaxation and Quantum Tunnelling of the Magnetization in Mn_{12} -acetate, FIZIKA A **8** (1999) 253-260
- [Pajić 02a] D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštirović, Magnetic Relaxation in Mn_{12} -methanoate Molecular Magnet, J. Magn. Magn. Mater. **242-245** (2002) 946-948
- [Pajić 02b] D. Pajić, Analiza uzoraka jednomolekulskega magneta rentgenskom difrakcijom, Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici čvrstog stanja, Fizički odsjek PMF-a, Zagreb, 27. rujna 2002.
- [Pajić 04] D. Pajić, K. Zadro, R. Vandenberghe, I. Nedkov, Superparamagnetic relaxation in $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0.5$ and $x = 1$) nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. **281** (2004) 353-363
- [Pajić 06] D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, E. Babić, Superparamagnetic behaviour of $Hf_{57}Fe_{43}$ amorphous alloy, Predstavljeni na International Conference on Magnetism, 2006 (20-25.8.), Kyoto, Japan
- [Pajić 07] D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, I. Živković, Ž. Skoko, E. Babić, Thermal relaxation

- of magnetic clusters in amorphous Hf₅₇Fe₄₃ alloy, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 296207 (16pp)
- [Parker 93] F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz, Spin canting, surface magnetization, and finite-size effects in γ -Fe₂O₃ particles, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 7885-7891
- [Paulsen 92] C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, R. Zucoulou-Tachoueres, D. Fruchart, A. Marchand, J. L. Tholence, M. Uehara, Macroscopic Quantum Tunnelling Effects of Bloch Walls in Small Ferromagnetic Particles, *Europhys. Lett.* **19** (1992) 643-648
- [Paulsen 95] C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, Novel features in the relaxation times of Mn₁₂Ac, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 379-380
- [Pederson 99] M. R. Pederson, S. N. Khanna, Magnetic anisotropy barrier for spin tunneling in Mn₁₂O₁₂ molecules, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9566-9572
- [Pederson 02] M. R. Pederson, N. Bernstein, J. Kortus, Fourth-Order Magnetic Anisotropy and Tunnel Splittings in Mn₁₂ from Spin-Orbit-Vibron Interactions, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 097202 (4 pp)
- [Phark 07] S. H. Phark, Z. G. Khim, J. M. Lim, J. Kim, S. Yoon, Study on the films of a single-molecule magnet Mn₁₂ modified by the selective insertion of a sulfur-terminated ligand, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) e483-e485
- [Prokof'ev 98] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Low-Temperature Quantum Relaxation in a System of Magnetic Nanomolecules, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5794-5797
- [Raghavender 07] A. T. Raghavender, D. Pajić, K. Zadro, T. Mileković, P. V. Rao, K. M. Jadhav, D. Ravinder, Synthesis and magnetic properties of NiFe_{2-x}Al_xO₄ nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) 1-7
- [Raghu 01] C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, S. Ramasesha, Properties of low-lying states in some high-nuclearity Mn, Fe, and V clusters: Exact studies of Heisenberg models, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 064419 (9 pp)
- [Rakvin 05] B. Rakvin, D. Žilić, N. S. Dalal, Spin-echo EPR spin-probe measurement of the microsecond-range magnetic field fluctuations near the surface of crystals of the nanomagnet Mn₁₂-Ac, *Sol. Stat. Commun.* **136** (2005) 518-522
- [Rakvin 06] B. Rakvin, D. Žilić, N. S. Dalal, A. Harter, Y. Sanakis, Low-field EPR studies of

- levels near the top of the barrier in Mn₁₂-acetate reveal a new magnetization relaxation pathway, Sol. Stat. Commun. **139** (2006) 51-56
- [Read 84] D. A. Read, T. Moyo, G. C. Hallam, Low temperature magnetic hardness of melt spun Fe-Zr amorphous alloys, J. Magn. Magn. Mater. **44** (1984) 279-286
- [Regnault 02] N. Regnault, Th. Jolicœur, R. Sessoli, D. Gatteschi, M. Verdaguer, Exchange coupling in the magnetic molecular cluster Mn₁₂Ac, Phys. Rev. B **66** (2002) 054409 (5 pp)
- [Reissner 06] M. Reissner, J. Beiter, D. Pajić, K. Zadro, G. Hilscher, W. Steiner, On the Temperature Dependence of Magnetic Relaxation in Mn₁₂-Acetate Around the Blocking Temperature, AIP Conf. Proc. **850** (2006) 1135-1136
- [Révész 05] A. Révész, Á. Cziráki, A. Lovas, J. Pádár, J. Lendvai, I. Bakonyi, Structure and thermal stability of a melt-quenched single-phase nanocrystalline Hf₆₁Fe₃₉ alloy, Z. Metallk. **96** (2005) 874-878
- [Ribas 95] R. Ribas, B. Dieny, B. Barbara, A. Labarta, The magnetization process and coercivity in random anisotropy systems, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 3301-3313
- [Ristić 06] R. Ristić, K. Zadro, D. Pajić, E. Babić, Magnetic properties of the Hf-Fe metallic glasses, Predstavljeno na International Conference on Magnetism, 2006 (20.-25.8.), Kyoto
- [Ristić 08] R. Ristić, D. Pajić, K. Zadro, E. Babić, Ž. Marohnić, Đ. Drobac, Magnetic properties of the Hf-rich Hf-Fe metallic glasses, poslano u časopis
- [Robinson 00] R. A. Robinson, P. J. Brown, D. N. Argyriou, D. N. Hendrickson, S. M. J. Aubin, Internal magnetic structure of Mn₁₂ acetate by polarized neutron diffraction, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 2805–2810
- [Sangregorio 97] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, Quantum Tunneling of Magnetization in an Iron Cluster Nanomagnet, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4645-4648
- [Schwarzschild 97] B. Schwarzschild, Hysteresis Steps Demonstrate Quantum Tunneling of Molecular Spins, Phys. Today **1997** 17-19
- [Sessoli 93] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, Magnetic bistability in a metal-ion cluster, Nature **365** (1993) 141-143

- [Sessoli 03] R. Sessoli, D. Gatteschi, Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 268-297
- [Sessoli 05] R. Sessoli, Advances in deposition of Single Molecule Magnets, Conference on Single Molecule Magnets and Hybrid Magnetic Nanostructures, 26.6.-1.7.2005., Trst, Italija
- [Si 07] P. Z. Si, D. Li, C. J. Choi, Y. B. Li, D. Y. Geng, Z. D. Zhang, Large coercivity and small exchange bias in Mn_3O_4/MnO nanoparticles, *Sol. Stat. Commun.* **142** (2007) 723–726
- [Sinković 07] B. Sinković, Application of Synchrotron Radiation in Studies of Magnetism, SynCro '07, Prva hrvatska ljetna škola sinkrotronskog zračenja, 3.-7. rujna 2007., Rijeka, Hrvatska
- [Skumryev 03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, *Nature* **423** (2003) 850-853
- [Sorace 03] L. Sorace, W. Wernsdorfer, C. Thirion, A.-L. Barra, M. Pacchioni, D. Mailly, B. Barbara, Photon-assisted tunneling in a Fe_8 single-molecule magnet, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 220407R (4pp)
- [Sousa 05] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 118-121
- [Spargo 04] A. W. Spargo, P. H. W. Ridley, G. W. Roberts, Temperature dependence of hysteresis in thin film cobalt grains, *Physica B* **343** (2004) 222–228
- [Stoner 48] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A240** (1948) 599-642, pretisak u IEEE Trans. on Magnetics **27** (1991) 3475-3518
- [St.Pierre 01] T. G. St. Pierre, N. T. Gorham, P. D. Allen, J. L. Costa-Krämer, K. V. Rao, Apparent magnetic energy-barrier distribution in horse-spleen ferritin: Evidence for multiple interacting magnetic entities per ferrihydrite nanoparticle, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024436 (7 pp)
- [Stückelberg 32] E. C. G. Stückelberg, Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen, *Helv. Phys. Acta* **5** (1932) 369-422

- [Sunko 07] D. K. Sunko, Statistička fizika, skripta dostupna na http://www.phy.hr/dodip/notes/statisticka/statisticka/statisticka_tf.html.
- [Supek 90] I. Supek, Teorijska fizika i struktura materije II, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [Šepelák 03] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, F. Krumeich, F. J. Litterst, K. D. Becker, Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* **257** (2003) 377-386
- [Takagi 02] S. Takagi, Macroscopic Quantum Tunneling, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002.
- [Tang 91] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, Size-Dependent Curie Temperature in Nanoscale $MnFe_2O_4$ Particles, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3602-3605
- [Tasiopoulos 04] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, Giant Single-Molecule Magnets: A Mn_{84} Torus and Its Supramolecular Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2117-2121
- [Tejada 93] J. Tejada, X. X. Zhang, E. M. Chudnovsky, Quantum relaxation in random magnets, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 14977-14987
- [Tejada 94] J. Tejada, X. X. Zhang, On magnetic relaxation in antiferromagnetic horse-spleen ferritin proteins, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 263-266
- [Tejada 01a] J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. del Barco, J. M. Hernandez, T. P. Spiller, Magnetic qubits as hardware for quantum computers, *Nanotechnology* **12** (2001) 181-186
- [Tejada 01b] J. Tejada, Quantum behaviour of molecule-based magnets: basic aspects (quantum tunneling and quantum coherence) and applications (hardware for quantum computers and magnetic refrigeration). A tutorial, *Polyhedron* **20** (2001) 1751-1756
- [Tejada 96] J. Tejada, R. F. Ziolo, X. X. Zhang, Quantum Tunneling of Magnetization in Nanostructured Materials, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1784-1792
- [Thomas 96] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Macrosopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets, *Nature* **383** (1996) 145-147
- [Thomas 99] L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, Nonexponential Dynamic Scaling of the Magnetization Relaxation in Mn_{12} Acetate, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2398-2401

- [Torres 04] F. Torres, J. M. Hernandez, A. García-Santiago, J. Tejada, E. Molins, Experimental evidence of the dependence of spin tunneling on the concentration of dislocations in Mn₁₂ crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 1111-1112
- [Tronc 03] E. Tronc, D. Fiorani, M. Noguès, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly, J. P. Jolivet, Surface effects in noninteracting and interacting γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 6-14
- [Unruh 84] K. M. Unruh, C. L. Chien, Magnetic properties and hyperfine interactions in amorphous Fe-Zr alloys, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4968-4974
- [Vasilakaki 07] M. Vasilakaki, K. Trohidou, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Del Bianco, Monte Carlo study of the training effect in nanoparticles with core/shell morphology, Third Seeheim Conference on Magnetism, Frankfurt, Njemačka, 26.-30.8.2007.
- [Vértesy 98] G. Vértesy, I. Tomáš, Temperature dependence of coercive field in soft magnetic materials, *acta phys. slovaca* **48** (1998) 663-666
- [Vincent 94] E. Vincent, J. Hammann, P. Prené, E. Tronc, Low temperature dynamics of small γ -Fe₂O₃, *J. Phys. I France* **4** (1994) 273-282
- [Xu 01] C. Xu, Z. Y. Li, P. M. Hui, Monte Carlo studies of hysteresis curves in magnetic composites with fine magnetic particles, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 3403-3407
- [Wende 07] H. Wende, Magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules mediated by ferromagnetic films, Third Seeheim Conference on Magnetism, Frankfurt, Njemačka, 26.-30.8.2007.
- [Wernsdorfer 99] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters, *Science* **284** (1999) 133-135
- [Wernsdorfer 00a] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, D. Mailly, Landau Zener method to study quantum phase interference of Fe₈ molecular nanomagnets, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5481-5486
- [Wernsdorfer 00b] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, Nonadiabatic Landau-Zener tunneling in Fe₈ molecular nanomagnets, *Europhys. Lett.* **50** (2000) 552-558
- [Wernsdorfer 02a] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou,

- Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets, *Nature* **416** (2002) 406-409
- [Wernsdorfer 02b] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D. N. Hendrickson, Quantum phase interference (Berry phase) in single-molecule magnets of $[\text{Mn}_{12}]^{2-}$, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 7164-7166
- [Wernsdorfer 04] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou, Quantum dynamics of exchange biased single-molecule magnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276** (2004) 1037–1041
- [Wernsdorfer 05] W. Wernsdorfer, Quantum Dynamics in Single-Molecule Magnets Triggered by Microwave Pulses, Conference on Single Molecule Magnets and Hybrid Magnetic Nanostructures, 26.6.-1.7.2005., Trst, Italija
- [Wernsdorfer 07] W. Wernsdorfer, Molecular Magnets: A long-lasting phase, *Nature Materials* **6** (2007) 174-176
- [White 70] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [Wohlfarth 79] E. P. Wohlfarth, The temperature dependence of the magnetic susceptibility of spin glasses, *Phys. Lett. A* **70** (1979) 489-491
- [Wohlfarth 84] E. P. Wohlfarth, The coefficient of magnetic viscosity, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) L155-L159
- [Yakushiji 05] K. Yakushiji, F. Ernult, H. Imamura, K. Yamane, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa, H. Fujimori, Enhanced spin accumulation and novel magneto-transport in nanoparticles, *Nature Materials* **4** (2005) 57-61
- [Yukalov 05] V. I. Yukalov, E. P. Yukalova, Coherent radiation by molecular magnets, *Europhys. Lett.* **70** (2005) 306–312
- [Zener 32] C. Zener, Non-adiabatic crossing of energy levels, *Proceedings of the Royal Society of London, A* **137** (1932) 696-702
- [Zeng 99] Z. Zeng, D. Guenzburger, D. E. Ellis, Electronic structure, spin couplings, and hyperfine properties of nanoscale molecular magnets, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6927-6937
- [Zhong 90] Z. J. Zhong, N. Matsumoto, H. Ōkava, S. Kida, Ferromagnetic Hetero-Metal Assemblies, $\{\text{NBu}_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_x$ and $\{\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Cr}(\text{ox})_3\text{NO}_3\}_x$, *Chem. Lett.* 1990 (1990) 87-90

[Zysler 04] R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, Surface effects in α -Fe₂O₃ nanoparticles, Eur. Phys. J. B **41** (2004) 171-175

[Žilić 02] D. Žilić, Superparamagnetsko ponašanje jednomolekulskega magneta Mn12 i Fe8, Diplomski rad, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2002.

[Živković 06] I. Živković, Magnetska dinamika rutenokuprata, Doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.

[Živković 07] I. Živković, D. Pajić, K. Zadro, Low temperature magnetic transition in RuSr₂EuCeCu₂O₁₀ ruthenocuprate, Physica C **452** (2007) 16–20

⁰PODSJETNIK: velik dio radova s ovog popisa slobodno je dostupan na <http://arxiv.org>.

Životopis

Damir Pajić, rođen 6. srpnja, 1974. u Virovitici, oženjen, otac dvoje djece. Osnovnu školu pohađao u Borovi i Suhopolju, gimnaziju u Virovitici, te 1993. upisao studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao 1999. godine, a od 2000. pohađa poslijediplomski i doktorski studij u istoj instituciji na smjeru fizike čvrstoga stanja. Zaposlen kao znanstveni novak od 1.5.2000. na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi na znanstvenim projektima "Nanomagneti" (voditelj dr. sc. Krešo Zadro, 2007.-), "Molekulski magneti" (voditelj dr. sc. Krešo Zadro, 2002.-2006.), "Molecular Magnets" (austrijsko-hrvatski projekt 2004.-2005.) te "Električna i magnetska svojstva izabranih materijala" (voditelj dr. sc. Emil Babić, 2000.-2002.). Objavio u suautorstvu 15 znanstvenih radova, od čega 6 neposredno vezanih uz temu disertacije, te sudjelovao na 15 znanstvenih skupova. Boravio po mjesec dana na Tehničkom sveučilištu u Beču te Prirodoslovnom sveučilištu Eötvös Lorand u Budimpešti. Nagrađen je Godišnjom nagradom Društva sveučilišnih nastavnika za mlade znanstvenike i umjetnike u 2007. godini. U znanstveni rad uključio se i za vrijeme studija, što je rezultiralo Rektorovom nagradom 1996. godine. Dobitnik je Diplome najboljem studentu studija fizike za 1996./97. akademsku godinu. Na državnim natjecanjima učenika osvojio drugu nagradu iz kemije i drugu i treću iz fizike, te sudjelovao na dvije Međunarodne olimpijade iz fizike. Sudjeluje u nastavi držeći vježbe iz opće fizike i praktikume. Surađuje u nizu stručnih aktivnosti.

Popis radova

1. M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, B. Kaitner,
Supramolecular motifs and solvatomorphism within the compounds
[M(bpy)₃]₂[NbO(C₂O₄)₃]Cl·nH₂O (M = Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺; n = 11, 12). Syntheses, structures and magnetic properties,
Dalton Transactions **2008** (2008) 742-754
2. D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, I. Živković, Ž. Skoko, E. Babić,
Thermal relaxation of magnetic clusters in amorphous Hf₅₇Fe₄₃ alloy,
Journal of Physics: Condensed Matter **19** (2007) 296207 (16pp)
3. A. T. Raghavender, D. Pajić, K. Zadro, T. Mileković, P. V. Rao, K. M. Jadhav, D. Ravinder,
Synthesis and magnetic properties of NiFe_{2-x}Al_xO₄ nanoparticles,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316** (2007) 1-7
4. I. Živković, D. Pajić, K. Zadro,
Low temperature magnetic transition in RuSr₂EuCeCu₂O₁₀ ruthenocuprate,
Physica C **452** (2007) 16–20
5. M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester,
Structure, stacking interactions and magnetism of compounds with oxalate-bridged
dinuclear Cu^{II}Cu^{II} and Cu^{II}Nb^V units,
Polyhedron **26** (2007) 659-672
6. M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro,
New Heterometallic (Cu^{II} and Cr^{III}) Complexes – First Crystal Structure of an Oxalate-

Bridged Ferromagnetically Coupled $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ System,
European Journal of Inorganic Chemistry **2006** (2006) 2701-2710

7. M. Reissner, J. Beiter, D. Pajić, K. Zadro, G. Hilscher, W. Steiner,
On the Temperature Dependence of Magnetic Relaxation in Mn_{12} -acetat Around the
Blocking Temperature,
AIP Conference Proceedings **850** (2006) 1135-1136
8. A. M. Madalan, V. Ch. Kravtsov, D. Pajić, K. Zadro, Y. A. Simonov, N. Stanica, L.
Ouahab, J. Lipkowski, M. Andruh,
Chemistry at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes: synthesis,
crystal structures, and magnetic properties of mononuclear Cu(II), and hetero-
nuclear Cu(II)-Hg(II) and Cu(II)-Co(II) complexes containing $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ moieties
(AA=acetylacetone, salicylaldehyde; BB=1,10-phenanthroline, Me₂bipy=4,4'-
dimethyl-2,2'-bipyridine),
Inorganica Chimica Acta **357** (2004) 4151-4164
9. D. Pajić, K. Zadro, R. Vandenberghe, I. Nedkov,
Superparamagnetic relaxation in $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.5$ and $x = 1$) nanoparticles,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **281** (2004) 353-363
10. M. Grgec-Pajić, J. Stepanić, D. Pajić,
Musical Composition and Elementary Excitations of the Environment,
Interdisciplinary Description of Complex Systems **1** (2003) 22-28
11. D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštrović,
Magnetic Relaxation in Mn_{12} -methanoate Molecular Magnet,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **242-245** (2002) 946-948
12. D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštrović,
Thermal Relaxation and Quantum Tunnelling of the Magnetization in Mn_{12} -acetate,
FIZIKA A **8** (1999) 253-260
13. M. Kolanović, D. Pajić,
The Influence of Domain Structure on the Variation of Coercive Field and Maximum

Magnetization of Fe_{77.5}B_{22.5} Amorphous Alloy,

FIZIKA A **5** (1996) 133-140

14. K. Biljaković, A. Smontara, D. Starešinić, D. Pajić, M. E. Kozlov, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, H. Ihara,
Thermal Transport in Hard Carbon Prepared from C60 Fullerene,
Journal of Physics: Condensed Matter **8** (1996) L27-L32
15. A. Smontara, K. Biljaković, D. Starešinić, D. Pajić, M. E. Kozlov, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, H. Ihara,
Thermal Conductivity of Hard Carbon Prepared from C60 Fullerene,
Physica B **219-220** (1996) 160-162
16. D. Pajić (pozvano predavanje),
Single Molecule Magnets - New Class of Magnetic Materials
17th Workshop on New Materials and Superconductors, Planneralm (Austrija), 24.2.-
2.3.2002.